

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 2 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 0 4 9 2 4 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 1 - 0 4 9 2 4 8]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 7 4 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-12578

【提出日】 平成13年 2月23日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C07C 33/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒木 孝之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 小松 雄三

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 高 明天

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

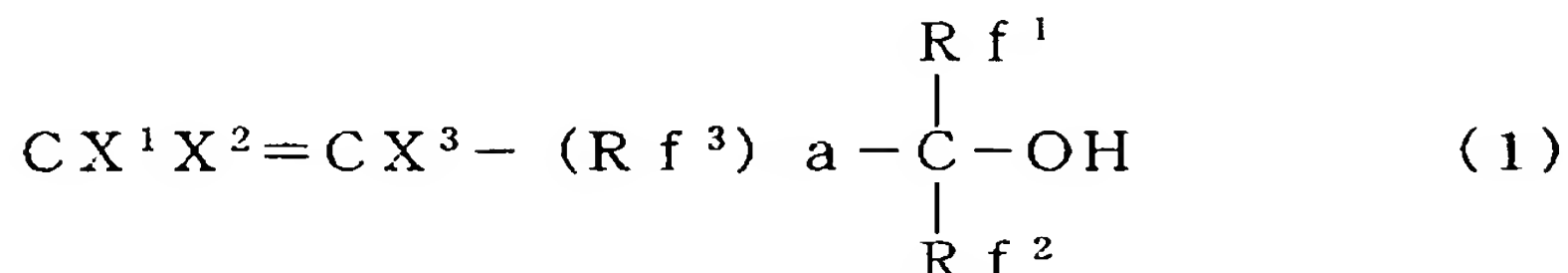
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体およびそれを重合して得られる含フッ素重合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) :

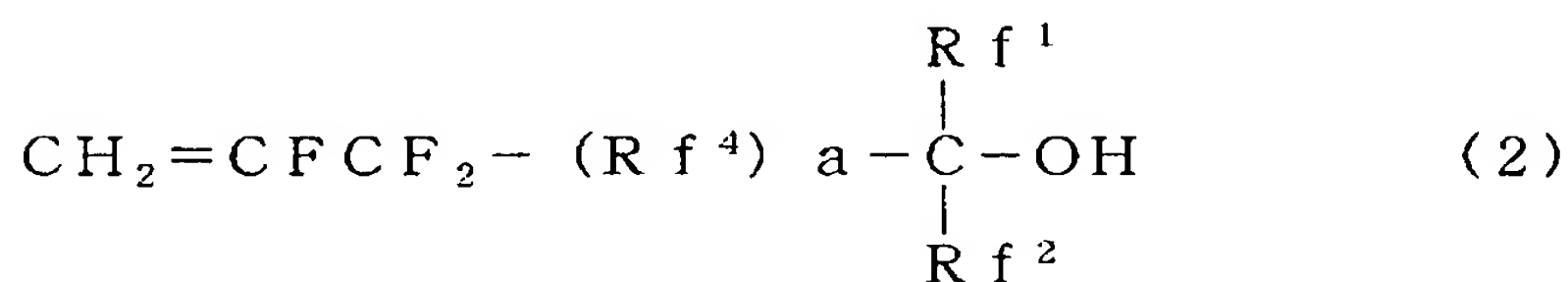
【化 1】



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、 CF または CF_3 ； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

【請求項 2】 式 (2) :

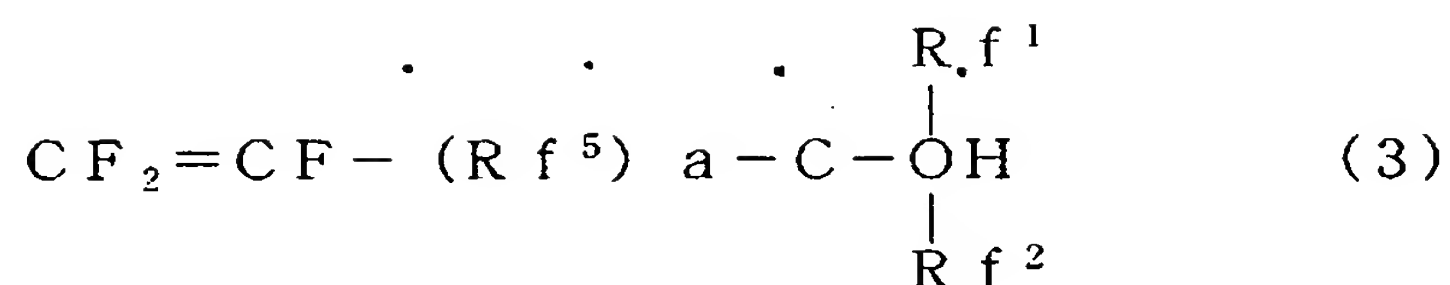
【化 2】



(式中、 Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^4 は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

【請求項 3】 式 (3) :

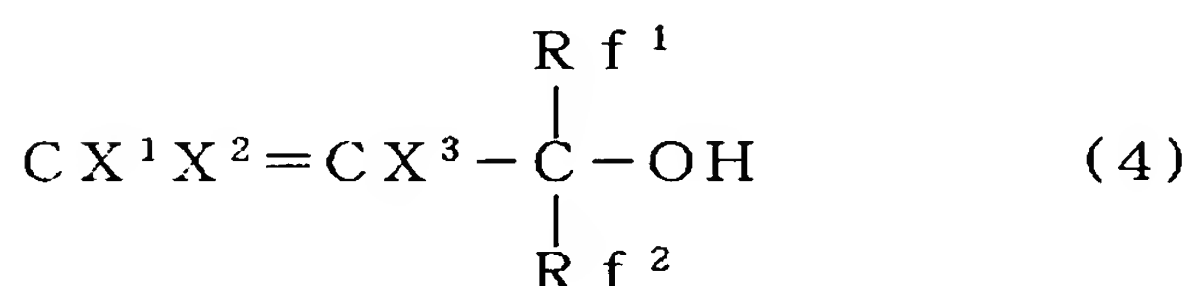
【化3】



(式中、Rf¹およびRf²は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；Rf⁵は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

【請求項4】 式(4)：

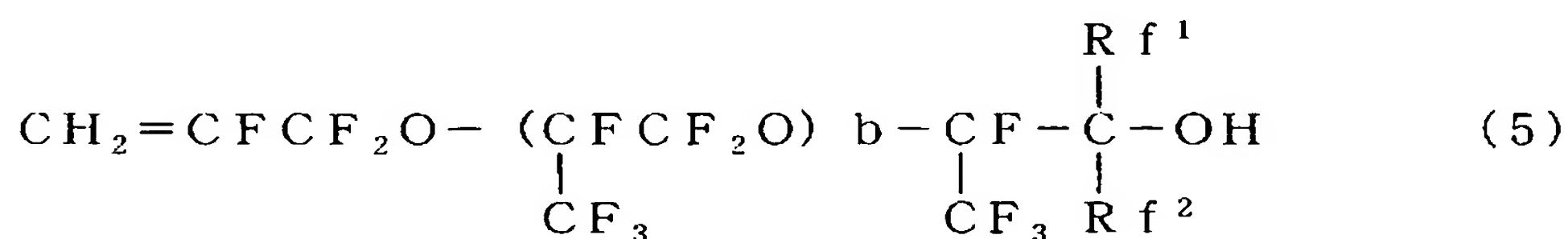
【化4】



(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なりHまたはF；X³はH、F、C1またはCF₃；Rf¹およびRf²は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

【請求項5】 式(5)：

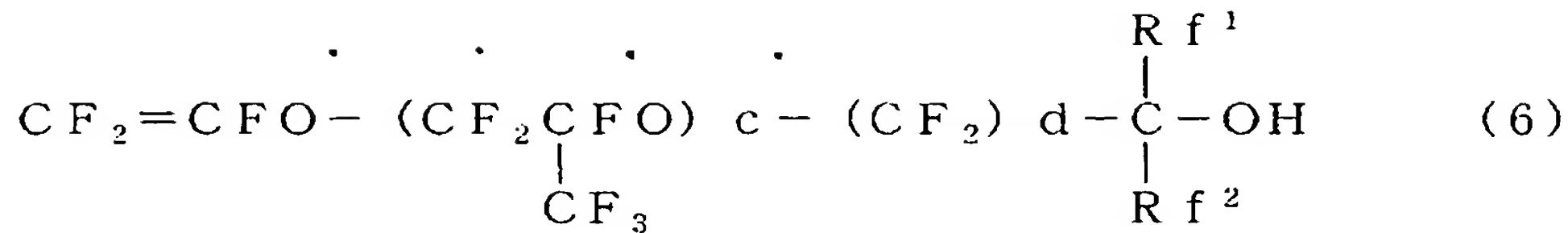
【化5】



(式中、Rf¹およびRf²は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；bは1～13の整数)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

【請求項6】 式(6)：

【化6】



(式中、Rf¹およびRf²は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；cは1～13の整数；dは1～5の整数)で表わされる含フッ素エチレン性単量体。

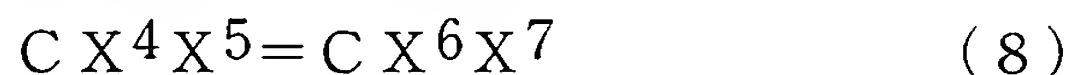
【請求項7】 式(7)：



(式中、構造単位Mは請求項1～6のいずれかに記載のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは構造単位Mと共重合可能な単量体に由来する構造単位)で表わされ、構造単位Mを0.1～100モル%、構造単位Aを0～99.9モル%含む数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体。

【請求項8】 構造単位Aが、請求項1～6のいずれかに記載の単量体を除く含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である請求項7記載の含フッ素重合体。

【請求項9】 構造単位Aが、式(8)：



(式中、X⁴およびX⁵は同じかまたは異なりHまたはF；X⁶はH、FまたはCF₃；X⁷はH、F、ClまたはCF₃である。ただしX⁴、X⁵、X⁶およびX⁷の少なくとも1つがFまたはCF₃)で表わされる含フッ素エチレン性単量体から選ばれる少なくとも1種である請求項8記載の含フッ素重合体。

【請求項10】 構造単位Mが請求項3、請求項4または請求項6のいずれかに記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれる単量体の構造単位であり、構造単位Aが請求項9記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれる単量体の構造単位であり、構造単位Mを0.1～99モル%、構造単位Aを1～99.9モル%含むことを特徴とする数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体

。

【請求項 1 1】 構造単位 M が請求項 2 または請求項 5 に記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれる単量体の構造単位であり、構造単位 A が請求項 9 に記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれる単量体の構造単位であり、構造単位 M を 0. 1 ~ 1 0 0 モル%、構造単位 A を 0 ~ 9 9. 9 モル%含むことを特徴とする数平均分子量 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 の含フッ素重合体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は重合性、特にラジカル重合性の良好な新規なヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体に関し、さらにこれら単量体を重合して得られるヒドロキシル基を有する新規な含フッ素重合体に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体は、良好なラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を有するとともに、他端で 2 個の含フッ素アルキル基とヒドロキシル基が同一の炭素上に結合した第三級アルコールであり、文献未載の新規化合物である。本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体は単独重合をすることもできるが、他の単量体、特にヒドロキシル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合も可能であり、含フッ素重合体に酸性度の高いヒドロキシル基を導入することができる。

【0 0 0 3】

こうして得られる本発明の含フッ素重合体も前記ヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体と同様に新規化合物である。

【0 0 0 4】

本発明によると、従来のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体を重合して得たヒドロキシル基含有含フッ素重合体に比べ、水性媒体、特にアルカリ性水性媒体に対する親和性や溶解性が向上する。またさらにヒドロキシル基含有含フッ素重合体や他の官能基（カルボンキシル基など）を有する含フッ素重合体に

比べ、含フッ素重合体本来の特徴である透明性（特に真空紫外領域の透明性）や低屈折率性を維持または改善できる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

上記のとおり本発明は、新規なヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体、さらにこの単量体を重合して得られるヒドロキシル基を有する新規な含フッ素重合体を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

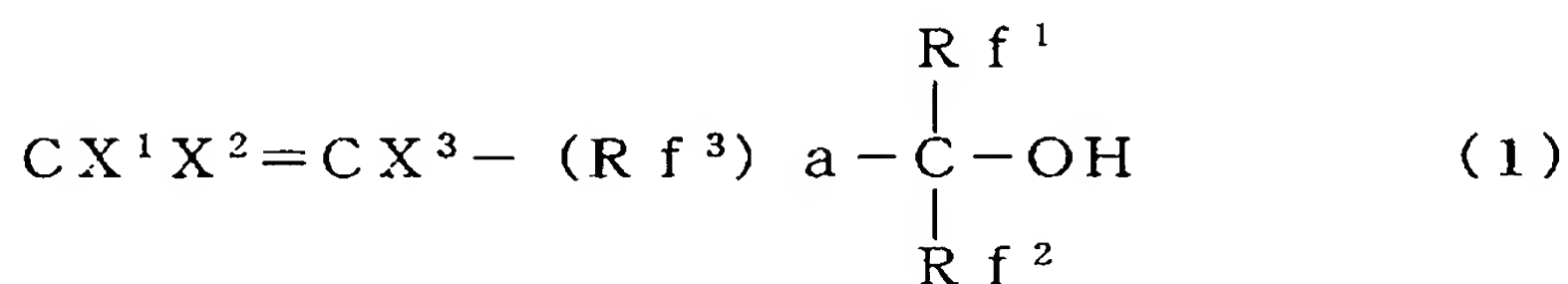
すなわち本発明の第一は、新規なヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体に関する。

【 0 0 0 7 】

かかるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体は、式（1）：

【 0 0 0 8 】

【化 7】



【 0 0 0 9 】

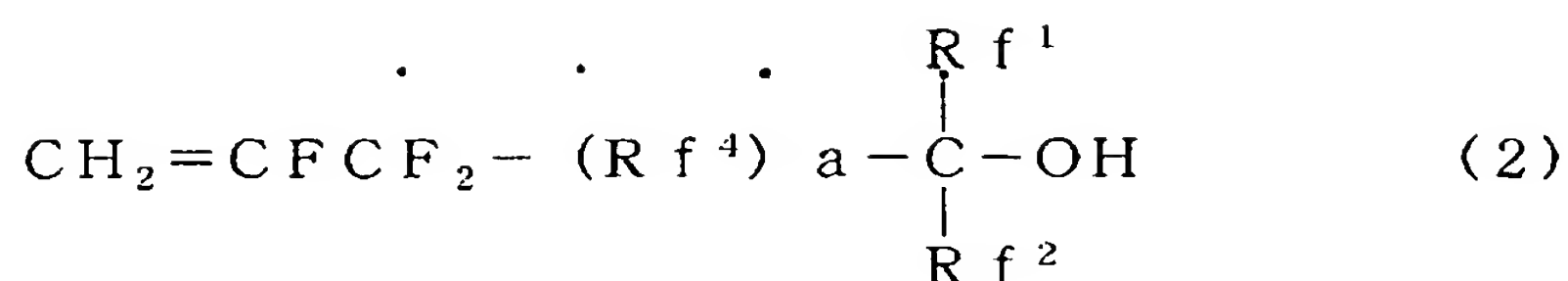
（式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； R f^1 および R f^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； R f^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1）で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体である。

【 0 0 1 0 】

なかでも式（2）：

【 0 0 1 1 】

【化 8】



【0 0 1 2】

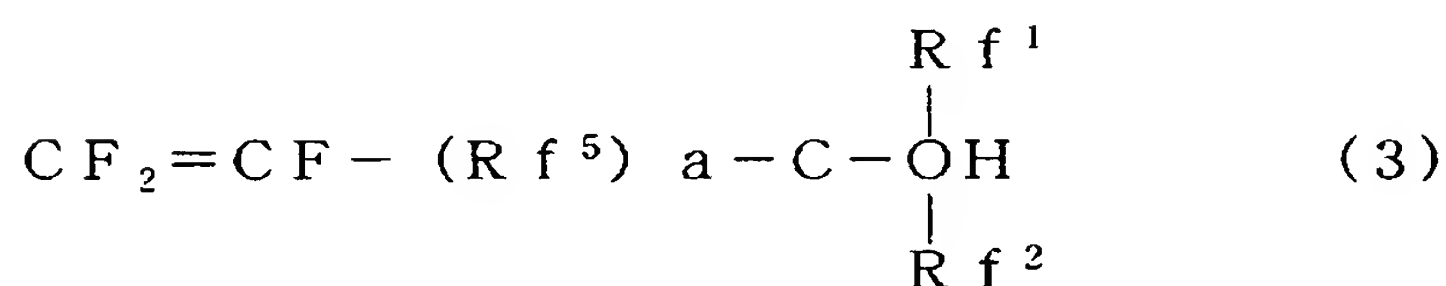
(式中、Rf¹およびRf²は式(1)と同じ；Rf⁴は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体が、単独重合性、およびテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのヒドロキシル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好な点で好ましい。

【0 0 1 3】

また式(3)：

【0 0 1 4】

【化 9】



【0 0 1 5】

(式中、Rf¹およびRf²は式(1)と同じ；Rf⁵は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体が、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのヒドロキシル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好な点から好ましい。

【0 0 1 6】

なお、上記式(1)、(2)および(3)においてaは0または1であり、これはRf³、Rf⁴およびRf⁵を有していても、有していなくてもよいことを示

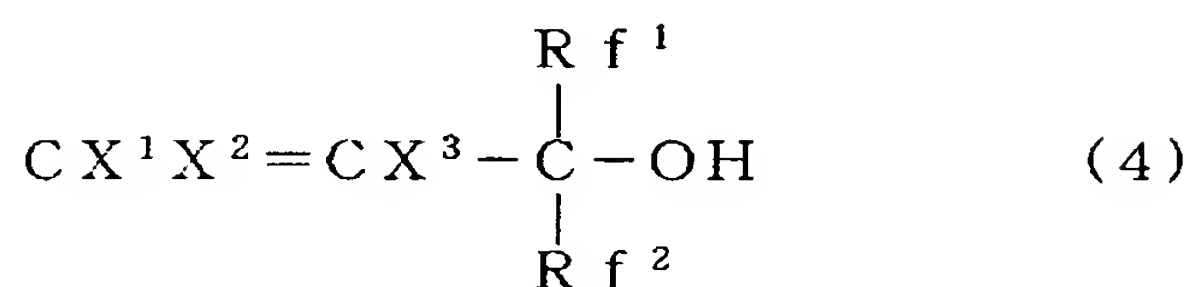
す。

【0 0 1 7】

a = 0 の場合、具体的には式 (4) :

【0 0 1 8】

【化 1 0】

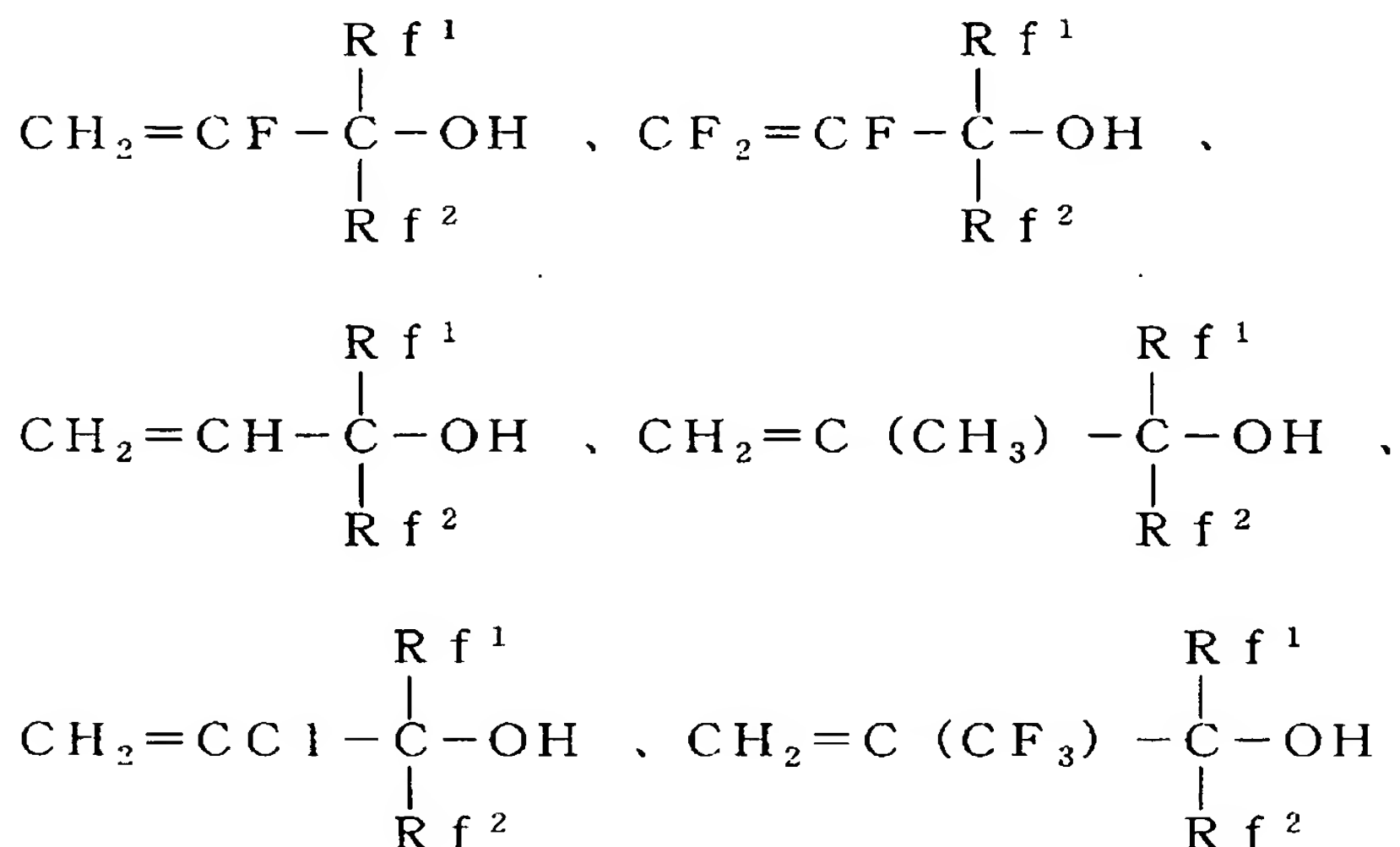


【0 0 1 9】

(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なりHまたはF；X³はH、F、C₁またはC_{F3}；R f¹およびR f²は式 (1) と同じ) で表わされる単量体であり、より具体的には、

【0 0 2 0】

【化 1 1】



【0 0 2 1】

などがあげられる。

【0 0 2 2】

式 (1)、(2) および (3) において、a = 1 の場合、R f³およびR f⁵は

炭素数 2 ～ 40 の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ～ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 Rf^4 は炭素数 2 ～ 39 の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ～ 99 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基から選ばれるものである。

【0023】

Rf^3 および Rf^5 の含フッ素アルキレン基の具体例は、

【0024】

【化12】

— $(CF_2)_{n1}$ — ($n1$ は 2 以上の整数) 、

— $(CF_2 \overset{CF_3}{\underset{|}{CF}})_{n2}$ — 、 — $(CF_2 CFCI)_{n2}$ — 、

— $(CH_2 CF_2)_{n2}$ — 、 — $(CF_2 CH_2)_{n2}$ — ($n2$ は 2 以上の整数) 、

— $(CF_2)_{n3} (CF_2 \overset{CF_3}{\underset{|}{CF}})_{n4}$ — 、 — $(CF_2)_{n3} (CF_2 CFCI)_{n4}$ — 、

— $(CF_2)_{n3} (CH_2)_{n4}$ — ($n3$ 、 $n4$ は 1 以上の整数) 、

【0025】

などが好ましくあげられる。

【0026】

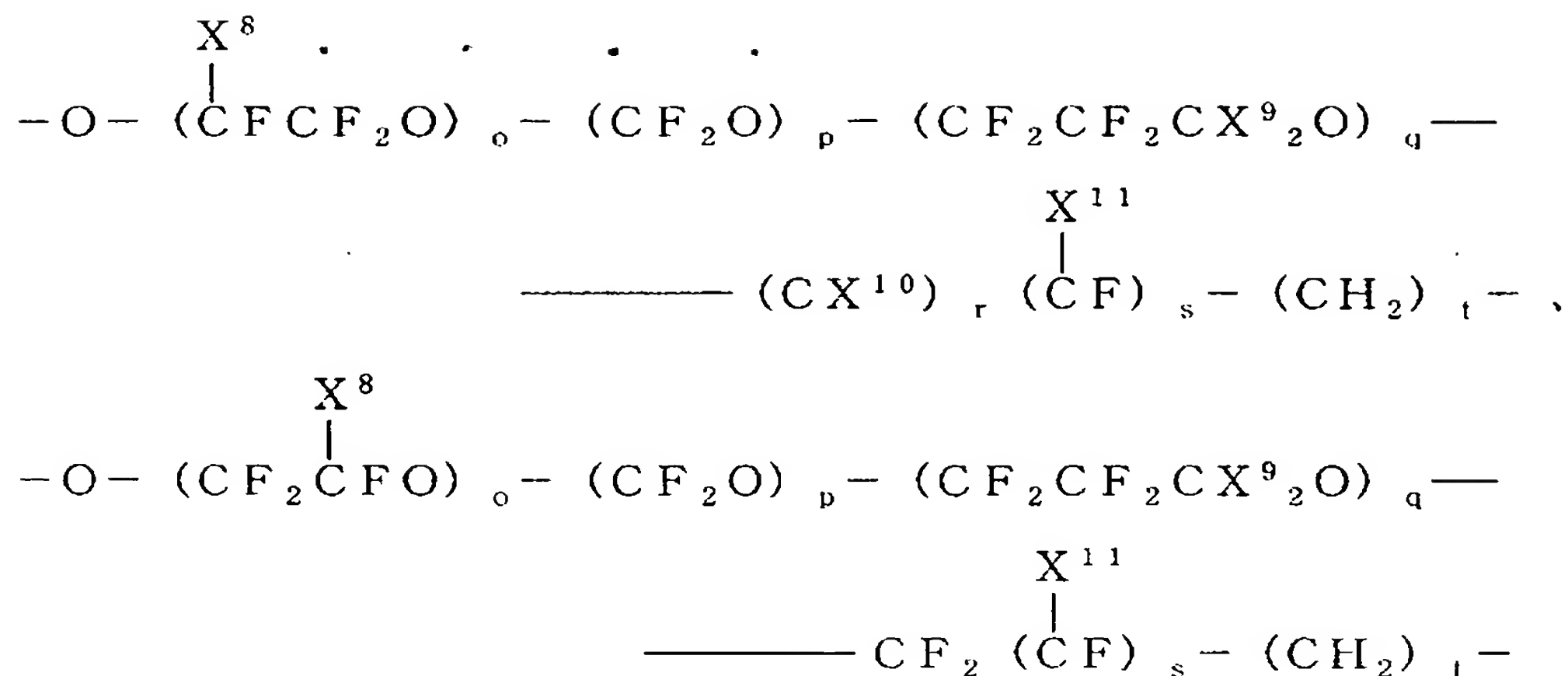
Rf^4 の含フッ素アルキレン基の具体例は、 Rf^3 および Rf^5 と同じもののほか、— $(CF_2)_{n1}$ — ($n1$ は 1 以上の整数) が好ましくあげられる。

【0027】

Rf^3 、 Rf^4 および Rf^5 がエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基のときの具体例は、

【0028】

【化 13】



【0029】

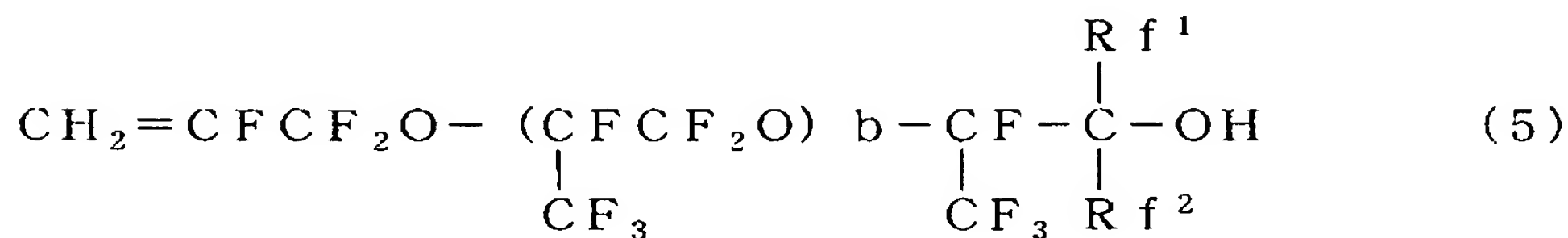
(式中、 X^8 および X^{11} は同じかまたは異なりFまたは CF_3 ； X^9 および X^{10} は同じかまたは異なりHまたはF； $o + p + q$ は1～30の整数； r は0または1； s 、 t は0または1)などがあげられる。

【0030】

さらに、本発明において $a = 1$ の場合のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体としては、式(5)：

【0031】

【化 14】

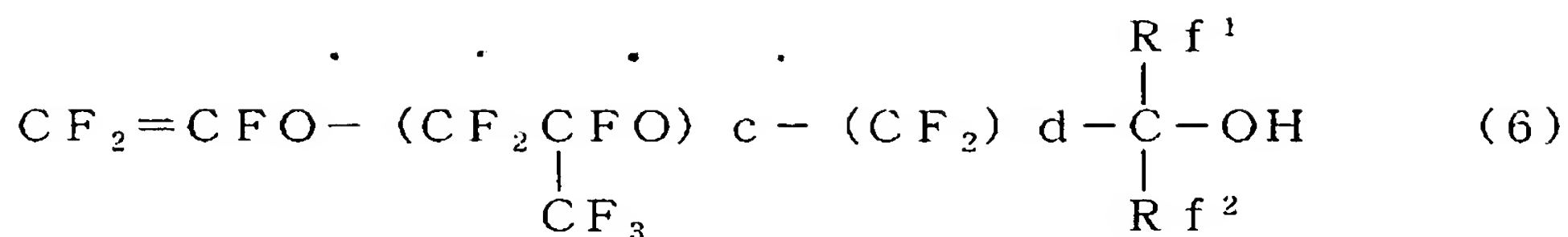


【0032】

(式中、 Rf^1 および Rf^2 は式(1)と同じ； b は1～13の整数)、または式(6)：

【0033】

【化15】



【0034】

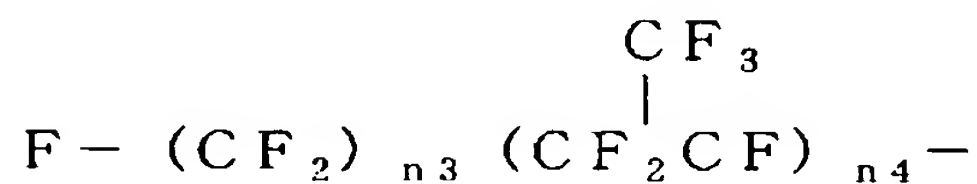
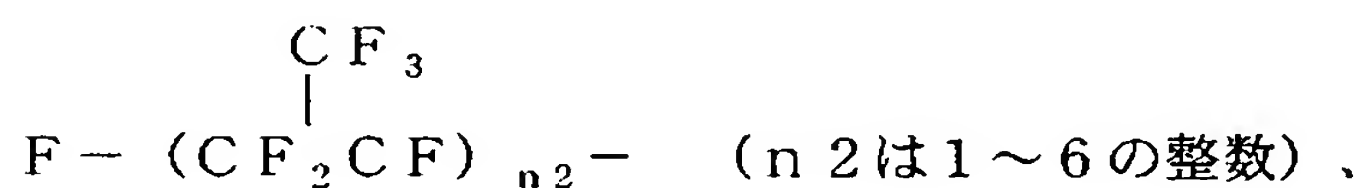
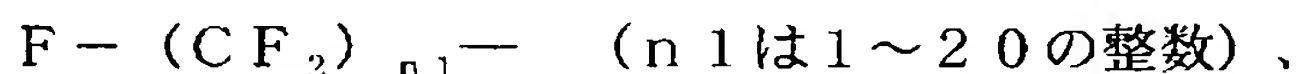
(式中、Rf¹およびRf²は式(1)と同じ；cは1～13の整数；dは1～5の整数)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体が好ましい具体例としてあげられる。

【0035】

式(1)～式(6)のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体において、Rf¹およびRf²はパーフルオロアルキル基であり、具体的には、

【0036】

【化16】



(n₃とn₄は炭素原子の合計数が20以内になるような整数)

【0037】

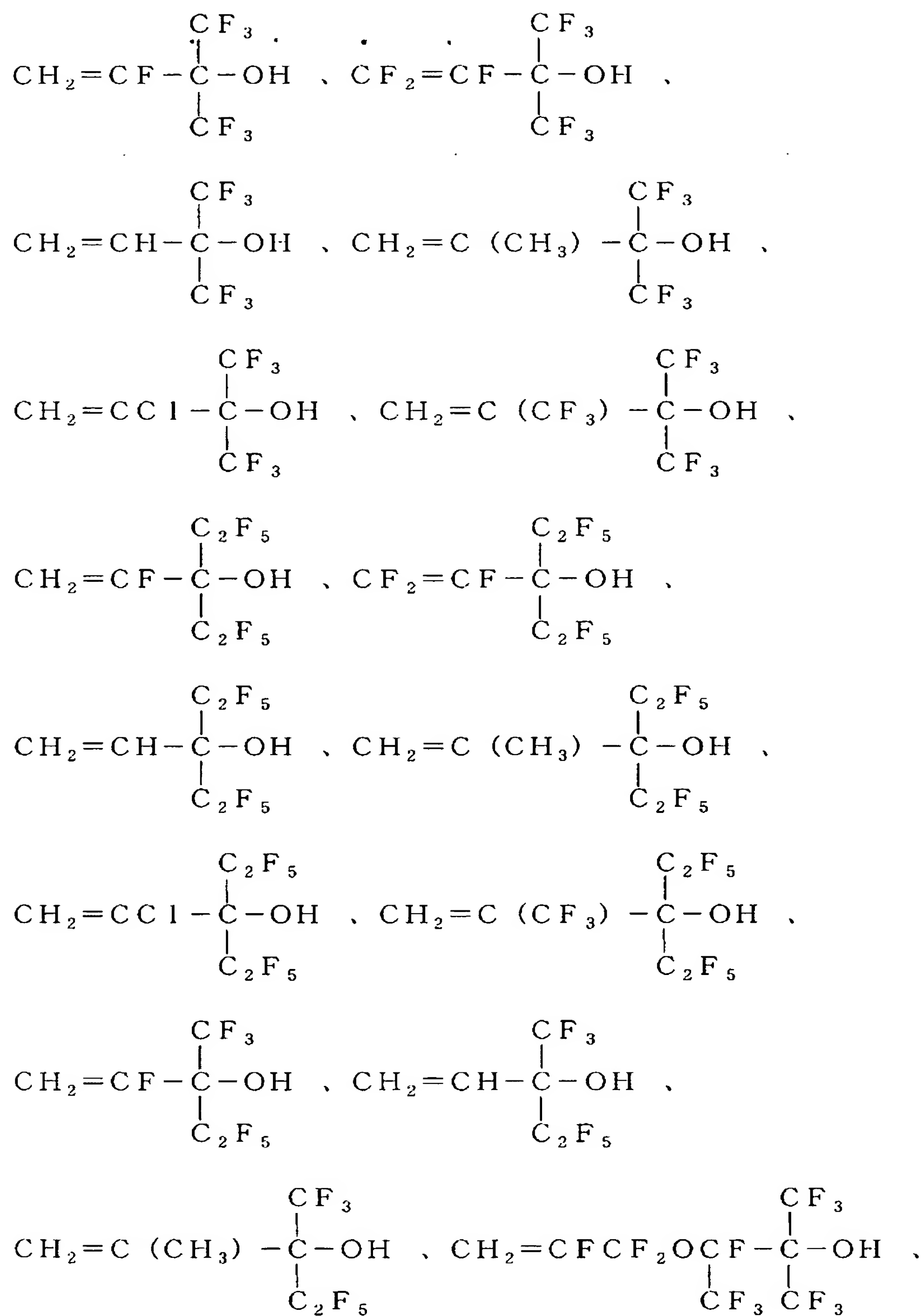
があげられ、なかでも、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、(CF₃)₂CFなどが好ましい具体例としてあげられる。

【0038】

本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体において、さらに詳しくは、

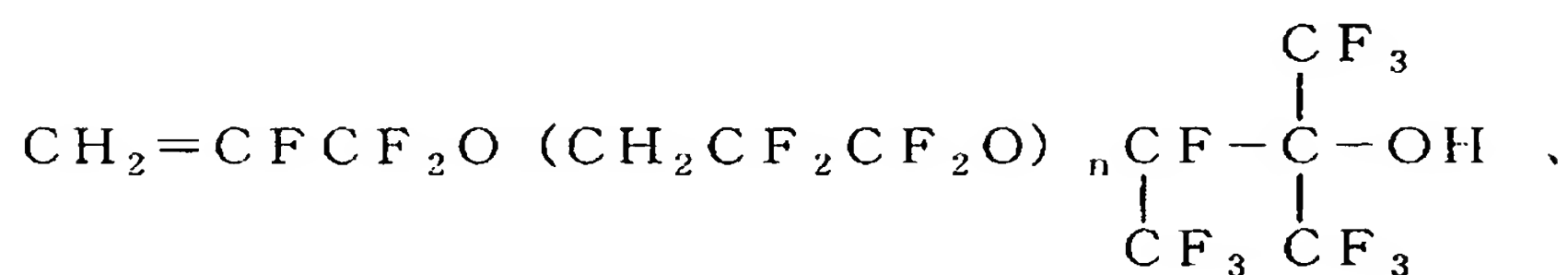
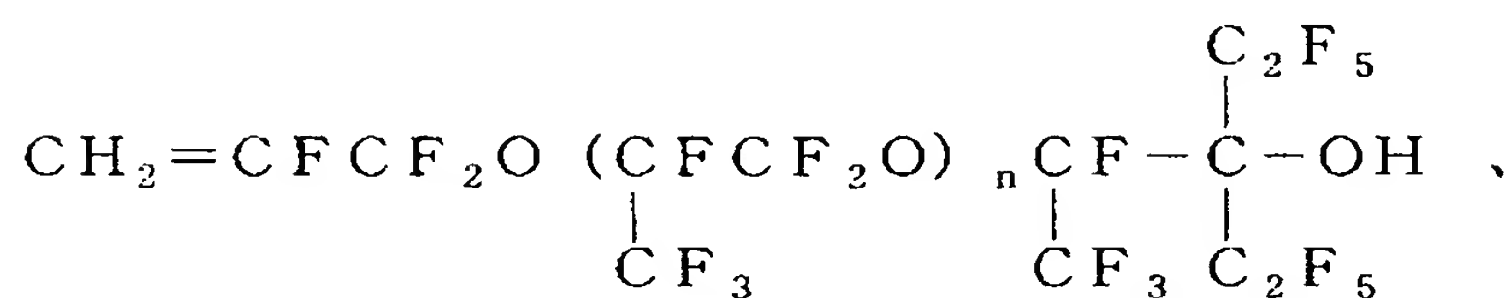
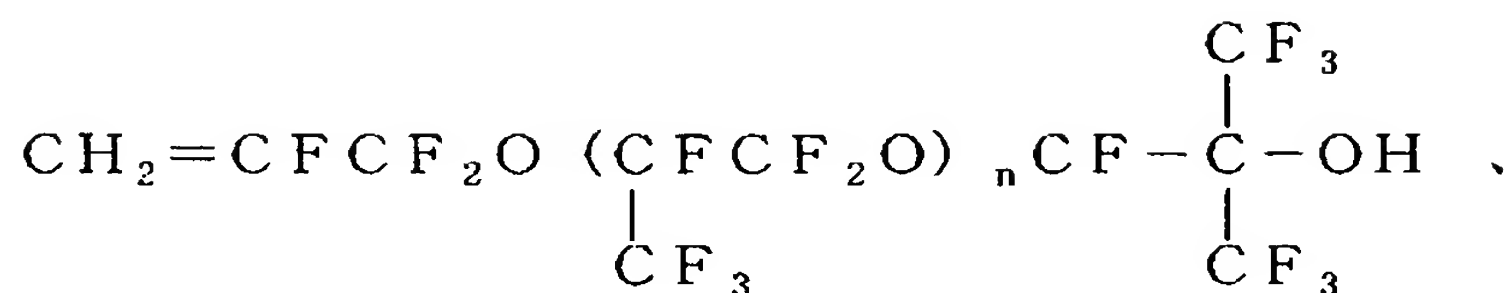
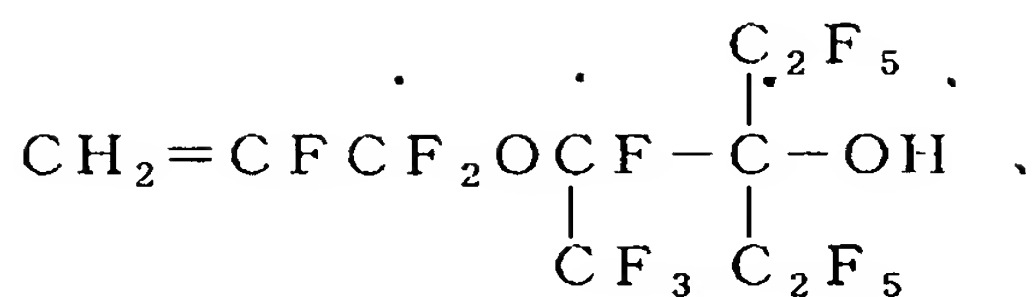
【0039】

【化 17】

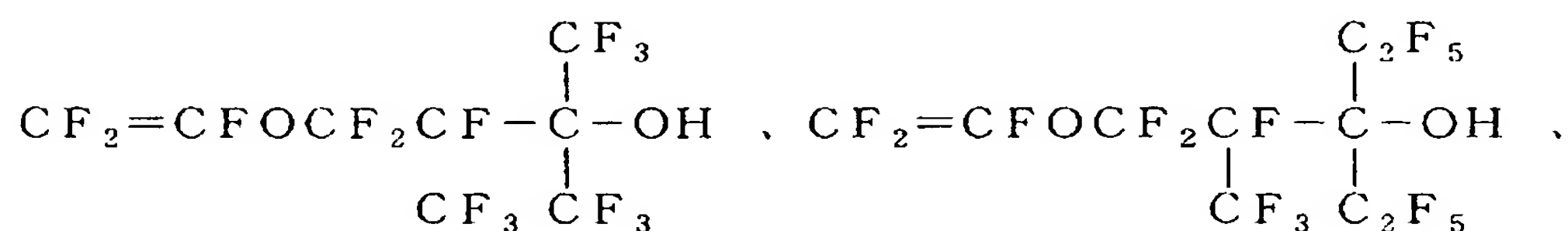
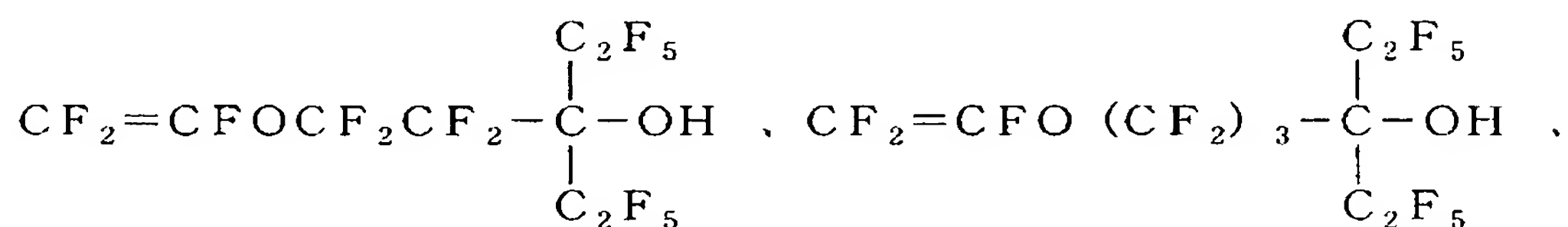
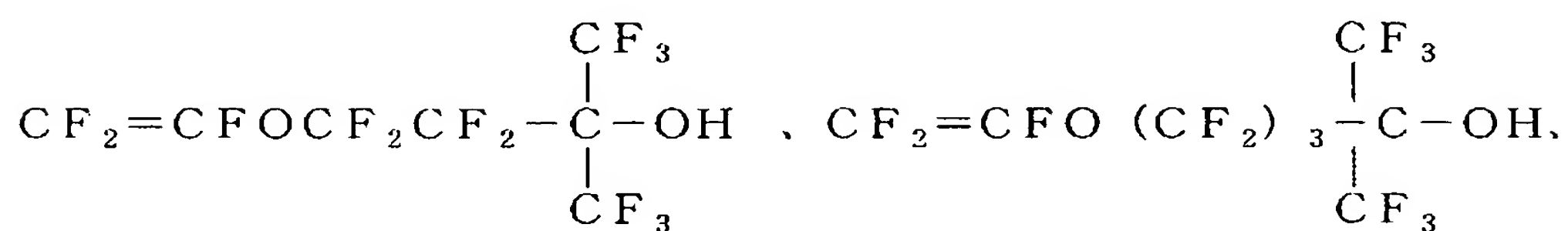


【0040】

【化18】

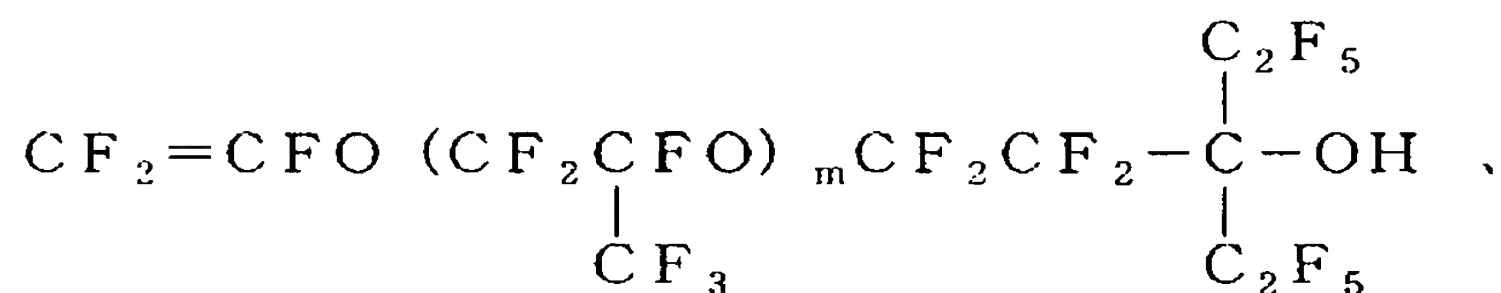
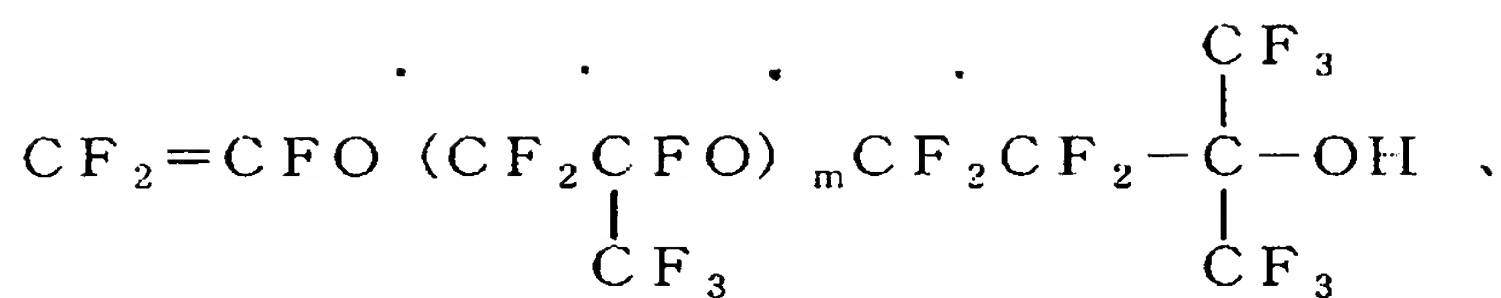


(以上、nは1～30の整数)

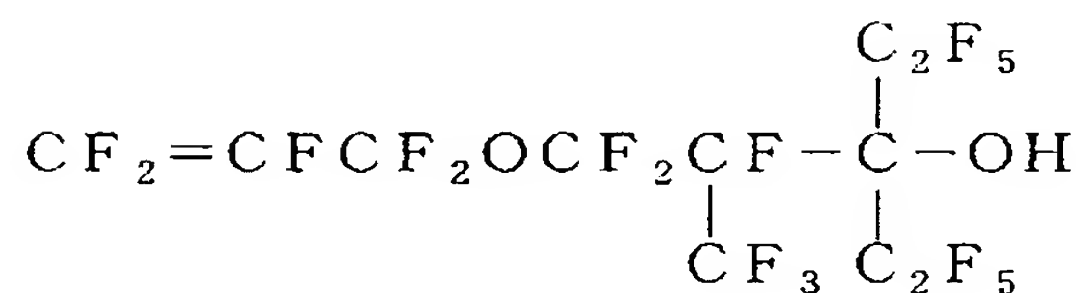
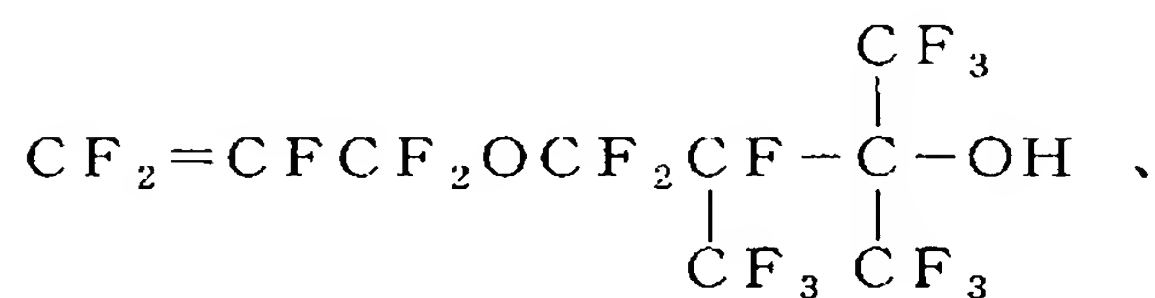
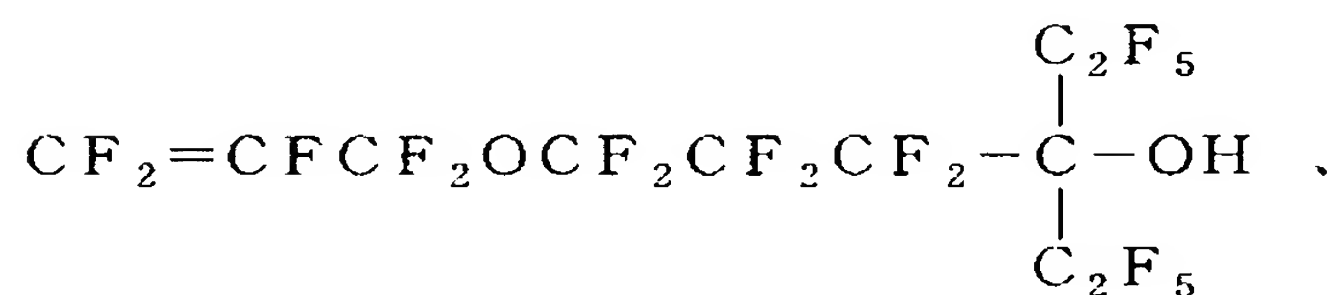
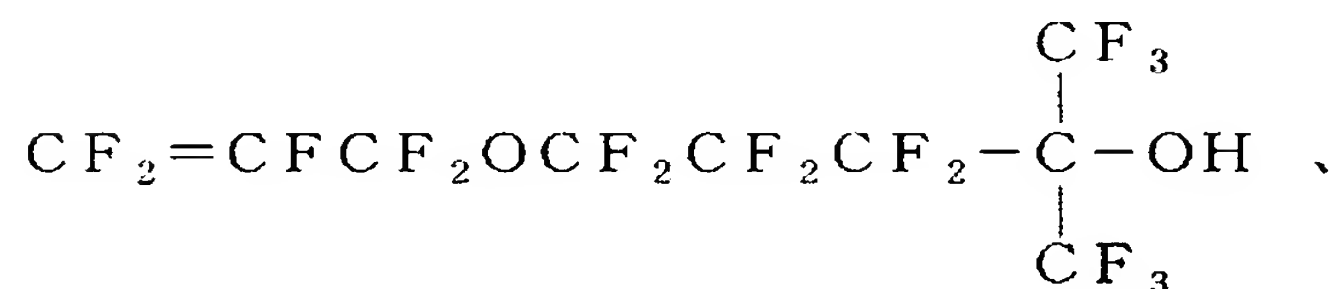
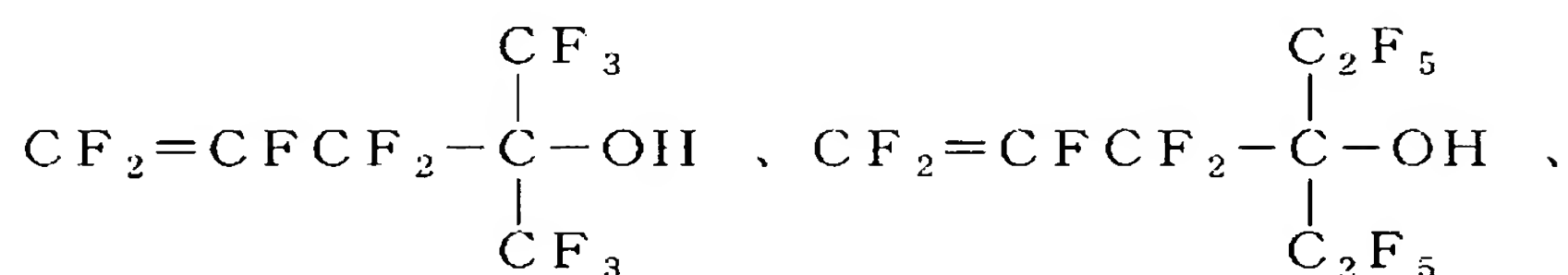


【0041】

【化19】



(以上、mは1～30の整数)



【0042】

などが具体的に好ましくあげられる。

【0043】

本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体を得るためには種々の

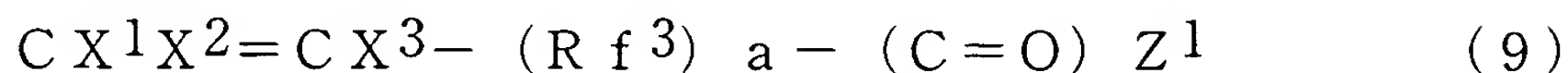
製造方法が採用でき、いかなる方法であってもよい。

【 0 0 4 4 】

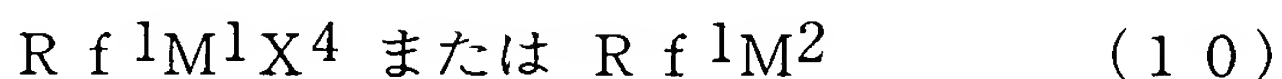
なかでも、以下の方法が好ましい製造法である。

【 0 0 4 5 】

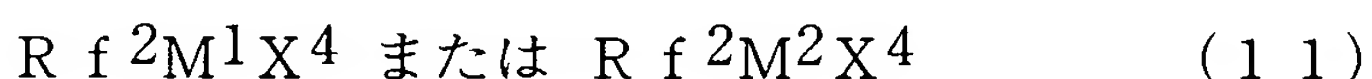
式 (9) :



(式中、 Z^1 は OR^1 (R^1 は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基) またはハロゲン原子 ; X^1 、 X^2 、 X^3 、 $R f^3$ および a は式 (1) と同じ) で表わされるカルボキシエステル基または酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性単量体を出発原料として、これに式 (1 0) :



(式中、 M^1 は Mg 、 Ca 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Co 、 Mn および Cu よりなる群から選ばれる金属原子 ; M^2 はアルカリ金属原子 ; X^4 はハロゲン原子 ; $R f^1$ は式 (1) と同じ) で表わされる有機金属化合物、および / または式 (1 1) :



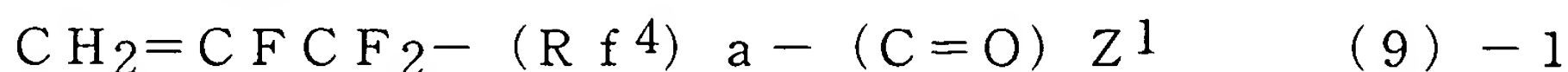
(式中、 M^1 、 M^2 および X^4 は式 (1 9) と同じ ; $R f^2$ は式 (1) と同じ) で表わされる有機金属化合物のいずれか一方を単独で式 (9) の単量体に対し 2 当量以上、または式 (1 0) と (1 1) の化合物の両者を式 (9) の単量体に対して 1 当量以上ずつ (計 2 当量以上) 反応させた後、プロトン酸を作用させることによって得ることができる。

【 0 0 4 6 】

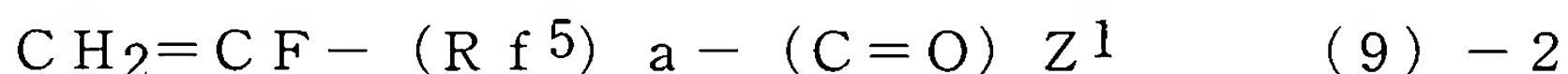
式 (9) において Z^1 の好ましい具体例として、 $OC H_3$ 、 $OC_2 H_5$ 、 $OC_3 H_7$ 、 $OC_4 H_9$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I などがあげられ、なかでも $OC H_3$ 、 $OC_2 H_5$ 、 F 、 Cl が特に好ましい。

【 0 0 4 7 】

式 (9) の単量体の具体例としては、



(式中、 Z^1 は式 (9) と同じ ; $R f^4$ および a は式 (2) と同じ) または



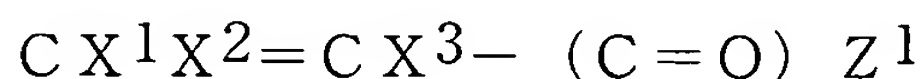
(式中、 Z^1 は式(9)と同じ； Rf^5 および a は式(3)と同じ)
で表わされる単量体があげられる。

【0 0 4 8】

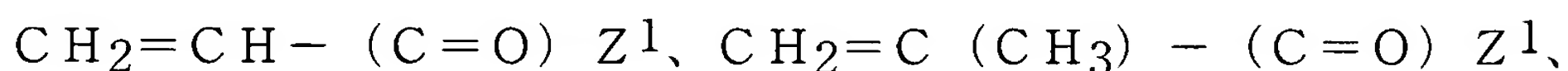
式(9)、(9) - 1 および (9) - 2 において a は 0 または 1 である。すなわち Rf^3 、 Rf^4 、 Rf^5 を有していても、有してなくてもよい。

【0 0 4 9】

式(9)において $a = 0$ の場合、具体的には、



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ； X^1 、 X^2 および X^3 は式(4)と同じ) で表わされる単量体であり、より具体的には



などがあげられる。

【0 0 5 0】

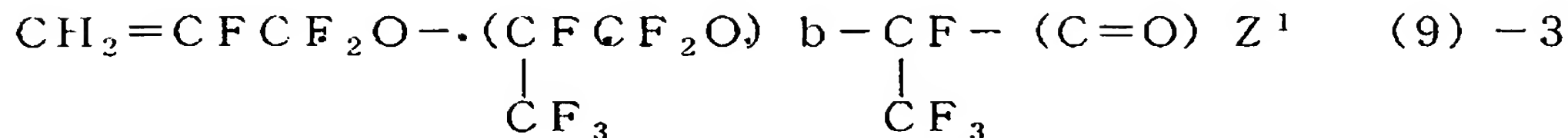
式(9)、(9) - 1 および (9) - 2 において、 $a = 1$ の場合、 Rf^3 、 Rf^5 は炭素数 2 ～ 40 の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ～ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 Rf^4 は炭素数 2 ～ 39 の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ～ 99 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基から選ばれるものであり、前の式(1) ～ (3) で記載したものと同様なものが好ましい具体例としてあげられる。

【0 0 5 1】

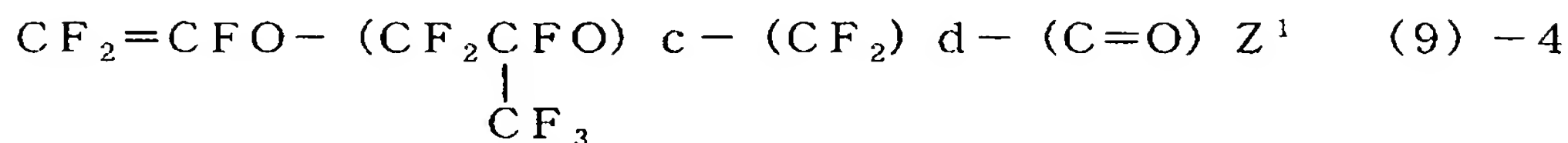
なかでも本発明において $a = 1$ の場合の式(9)の含フッ素エチレン性単量体としては、

【0 0 5 2】

【化20】



(式中、Z¹は式(9)と同じ、bは1~13の整数)



(式中、Z¹は式(9)と同じ、cは1~13の整数、dは1~5の整数)

【0053】

が好ましい具体例としてあげられる。

【0054】

これらの式(9)の含フッ素エチレン性単量体と反応させる式(10)または(11)の有機金属化合物においては、M¹はMg、Ca、Zn、Cd、Hg、Co、MnおよびCuよりなる群から選ばれる金属原子、M²はアルカリ金属原子から選ばれるが、なかでもMg、Zn、Liが式(9)の単量体中のカルボキシエステル基や酸ハライド基との反応性が良好な点で、また式(10)または(11)の化合物自体の安定性が良好な点で好ましい。X⁴はハロゲン原子から選ばれるが、なかでもI、Br、Clが好ましく、I、Brがより好ましい。

【0055】

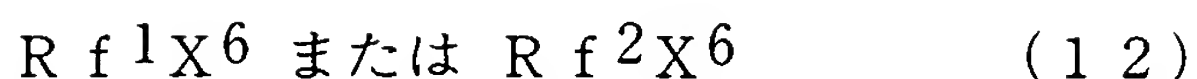
式(10)または(11)の有機金属化合物の好ましい具体例としては、Rf¹MgI、Rf¹MgBr、Rf¹ZnI、Rf¹ZnBr、Rf²MgI、Rf²MgBr、Rf²ZnI、Rf²ZnBrなどがあげられる。

【0056】

さらに、より具体的にはCF₃MgI、C₂F₅MgI、C₄F₉MgI、CF₃MgBr、C₂F₅MgBr、C₄F₉MgBr、CF₃ZnI、C₂F₅ZnI、C₄F₉ZnI、CF₃Li、C₂F₅Li、C₄F₉Liなどが好ましいものである。

【0057】

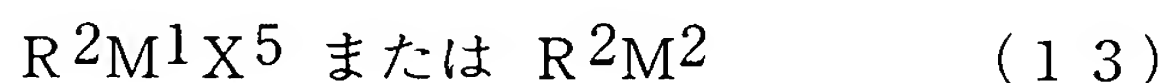
式(10)または(11)の化合物の合成は、目的とする式(10)または(11)の化合物の種類によって異なり、適宜選択される。たとえば式(12)：



(式中、 X^6 はハロゲン原子； $R f^1$ 、 $R f^2$ は(10)および(11)と同じ)で表わされるパーフルオロアルキルハライドと、式(10)または(11)の有機金属化合物に含まれる金属原子 M^1 、 M^2 に相当する金属、たとえばマグネシウム、亜鉛、リチウムなどとの直接反応によっても得られる。この場合、ヨウ素、臭素、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどを触媒として少量添加するのが、反応がスムーズに開始できる点でより好ましい。

【0058】

また、あらかじめ公知の方法で製造した、式(13)：



(式中、 R^2 は炭素数1～10の炭化水素基； X^5 はハロゲン原子； M^1 および M^2 は式(10)および(11)の M^1 および M^2 と同じ)で表わされる有機金属化合物に式(12)のパーフルオロアルキルハライドを作用させることによっても得ることができる。特に M^1 がマグネシウムであるか、 M^2 がリチウムである式(10)または(11)の化合物を目的とする場合、式(13)の有機金属化合物(M^1 がマグネシウムまたは M^2 がリチウム)を式(12)のパーフルオロアルキルハライドに作用させる方法が好ましい。

【0059】

式(13)の有機金属化合物の具体例としては、 CH_3MgI 、 CH_3MgBr 、 C_2H_5MgI 、 C_2H_5MgBr 、 C_4H_9MgI 、 C_4H_9MgBr 、 C_6H_5MgI 、 C_6H_5MgBr 、 $C_6H_5-CH_2MgI$ 、 $C_6H_5-CH_2MgBr$ 、 CH_3Li 、 C_2H_5Li 、 C_4H_9Li 、 C_6H_5Li 、 $C_6H_5-CH_2Li$ などが好ましくあげられる。

【0060】

式(10)または(11)の化合物の合成は、一般に非プロトン性の極性溶媒、環式または非環式のエーテル系溶剤を反応溶剤として用いることが好ましい。

【0061】

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチル-*t*-ブチルエーテル、アセトニトリル

、ベンゾニトリル、スルホラン、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

【0 0 6 2】

反応温度は、目的とする式（1 0）または（1 1）の化合物の種類によって適宜選択されるが、－8 0℃～＋1 2 0℃が好ましく、なかでも＋1 0℃以下、特に－1 0℃以下の低温で反応させるのが好ましい。

【0 0 6 3】

本発明の式（1）～（6）のヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体は、目的の構造に相当する式（9）のカルボキシエステル基または酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性単量体に上記の方法で得られた式（1 0）または（1 1）の化合物を反応させた後、プロトン酸を作用させることによって得ることができる。

【0 0 6 4】

式（9）の単量体と式（1 0）または（1 1）の化合物との反応は、一般的に非プロトン性の極性溶媒、環式または非環式のエーテル系溶剤を反応溶剤として用いることが好ましい。

【0 0 6 5】

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、メチル－t－ブチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

【0 0 6 6】

反応温度は、使用する式（9）の単量体や式（1 0）または（1 1）の化合物の種類、目的とするヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体の種類によって異なり適宜選択されるが、－8 0℃～＋1 2 0℃が好ましく、なかでも＋1 0℃以下、特に－1 0℃以下の低温で反応させるのが好ましい。

【0 0 6 7】

反応時間は、使用する式（9）の単量体や式（1 0）または（1 1）の化合物の種類などにより異なり適宜選択されるが、1 0分間～1 0 0時間が好ましく、

3 0 分間～1 0 時間がより好ましい。

【0 0 6 8】

反応後に作用させるプロトン酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などが好ましく、一般的には水溶液の形態で作用させることが好ましい。プロトン酸の濃度は限定されない。

【0 0 6 9】

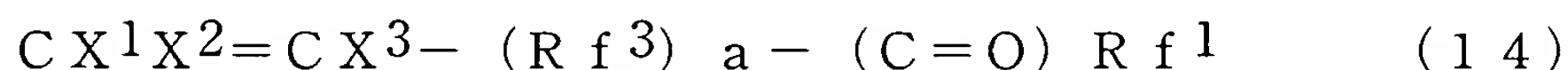
またプロトン酸との反応時に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類を反応溶媒として用いてもよい。

【0 0 7 0】

プロトン酸との反応時の温度は -20°C ～ $+100^{\circ}\text{C}$ 、特に $0\sim40^{\circ}\text{C}$ が好ましく、反応時間は1分間～10時間、特に10分間～5時間が好ましい。

【0 0 7 1】

カルボキシエステル基または酸ハライド基とを有する含フッ素エチレン性単量体(9)と式(10)または(11)の化合物との反応においては、はじめに相当する式(14)：



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 R f^1 、 R f^3 および a は式(1)と同じ)で表わされるケトン化合物が一旦生成し、そのケトン化合物(14)に、さらに式(10)または(11)の化合物が作用し、酸加水分解後目的のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体(1)が得られるものである。一旦、式(14)のケトン化合物を単離し、あらためて式(10)または(11)の化合物との反応を行なってもよいし、単離せずに連続して式(10)または(11)の化合物との反応を行なってもよい。 R f^1 と R f^2 が同じ構造のもので目的のヒドロキシル基含有単量体を合成する場合、特に式(14)のケトン化合物を単離せずに式(9)のカルボキシエステル基または酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性単量体の1モルに対し、式(10)または(11)の化合物を2モル以上使用して反応させるのが効率的で好ましい。

【0 0 7 2】

一方、 R f^1 と R f^2 が別の構造のもので目的のヒドロキシル基含有単量体を合

成する場合、式（9）の単量体の1モルに対し、式（10）または（11）の化合物の一方を等モル～小過剰（たとえば1～1.2モル）使用して反応した後、別の構造の式（10）または（11）の化合物を式（9）の単量体に対し等モル～小過剰（たとえば1～1.2モル）使用し反応させることが好ましい。この場合も、反応途中で生成するケトン化合物（14）を一旦単離してもよいし、単離せずに上記の順序で連続して式（10）または（11）の化合物を反応させてもよい。

【0073】

本発明の第二は、本発明のヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体を（共）重合してなる新規な含フッ素重合体に関する。

【0074】

本発明の含フッ素重合体は、式（7）：



（式中、構造単位Mは前述した式（1）～（6）のいずれかから選ばれる本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは構造単位Mと共重合可能な単量体に由来する構造単位）で示され、構造単位Mを0.1～100モル%、構造単位Aを0～99.9モル%含む数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体である。

【0075】

つまり、側鎖末端にヒドロキシル基を有する特定の構造の新規な含フッ素エチレン性単量体の単独重合体、またはその含フッ素エチレン性単量体を必須成分として有する共重合体である。

【0076】

本発明の含フッ素重合体において、ヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体の構造単位Mは前述の式（1）～（6）に記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものであり、具体例も前述の単量体と同様のものが好ましくあげられる。

【0077】

本発明の含フッ素重合体において構造単位Aは任意成分であり、構造単位Mと

共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の用途、要求特性などに応じて適宜選択すればよい。

【0078】

たとえば、つぎの構造単位が例示できる。

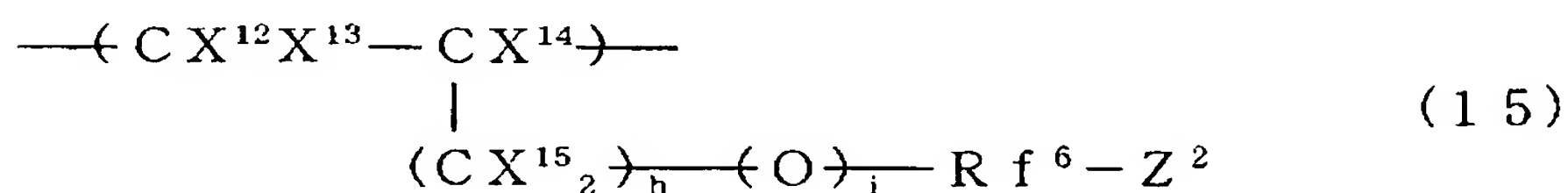
【0079】

①官能基を有する含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位（ただし、末端にヒドロキシル基を有する本発明の含フッ素エチレン性単量体は除く。）

これらは、含フッ素重合体の屈折率を低く維持しながら、または透明性を高く維持しながら、基材への密着性や溶剤、特に汎用溶剤への溶解性を付与できる点で好ましく、そのほか架橋性などの機能を付与できる点で好ましい。官能基を有する好ましい含フッ素エチレン性単量体の構造単位は、式（15）：

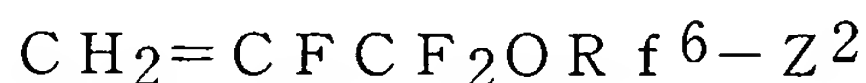
【0080】

【化21】



【0081】

（式中、X¹²、X¹³およびX¹⁴は同じかまたは異なりHまたはF；X¹⁵はH、FまたはCF₃；hは0～2；iは0または1；R f⁶は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；Z²はOH、CH₂OH、COOH、カルボン酸誘導体、SO₃H、スルホン酸誘導体、エポキシ基またはシアノ基）で示される構造単位であり、なかでも



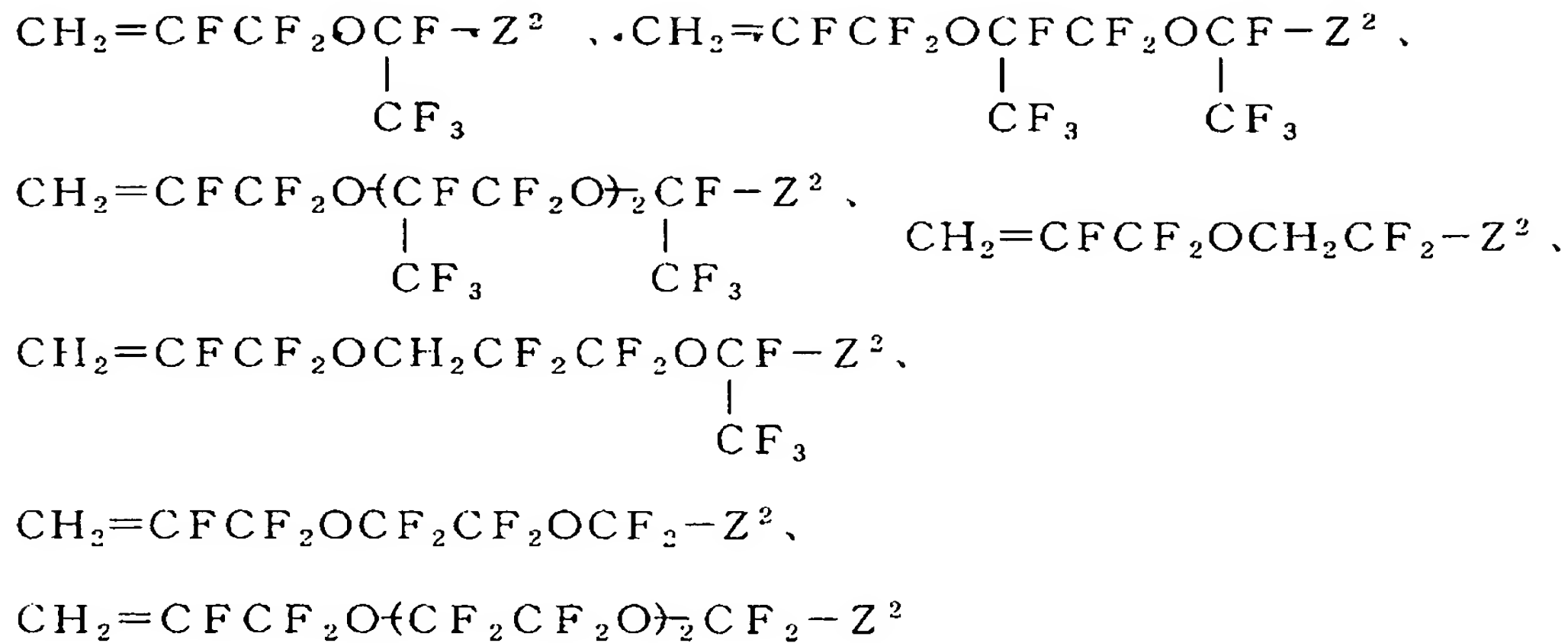
（式中、R f⁶およびZ²は式（15）と同じ）で表わされる単量体から誘導される構造単位が好ましい。

【0082】

より具体的には、

【0083】

【化 22】

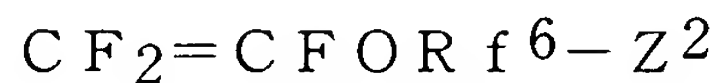


【0084】

などの含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

【0085】

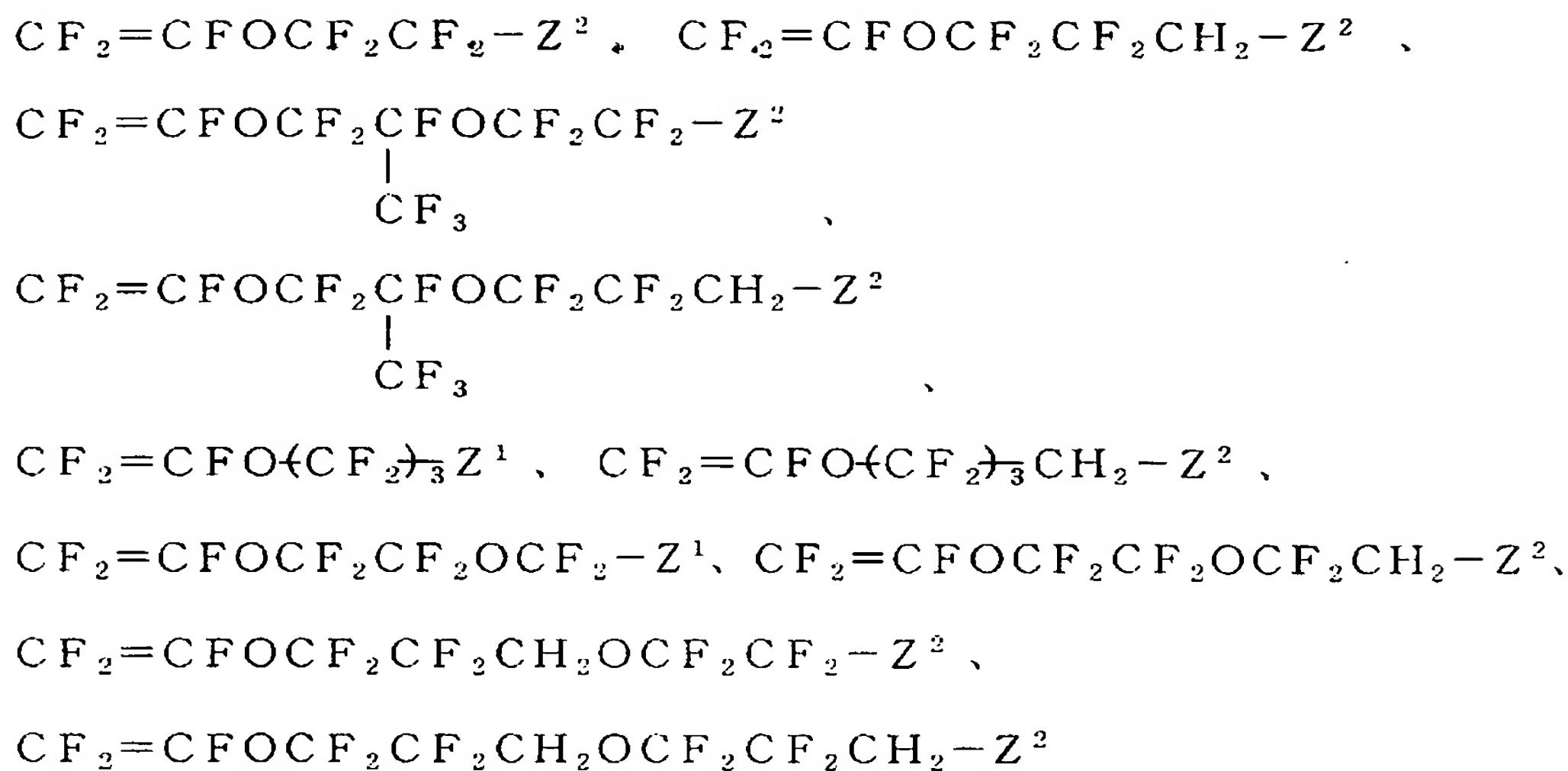
また



(式中、Rf⁶およびZ²は式(15)と同じ)で表わされる単量体から誘導される構造単位も好ましく例示でき、より具体的には、

【0086】

【化 2 3】



【0087】

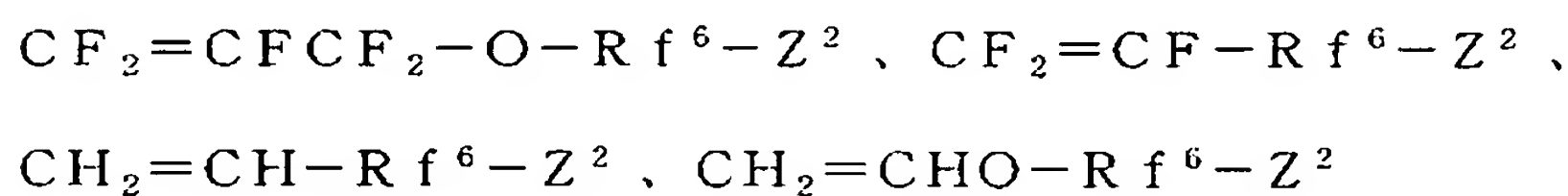
などの単量体から誘導される構造単位があげられる。

【0088】

その他、官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、

【0089】

【化 2 4】



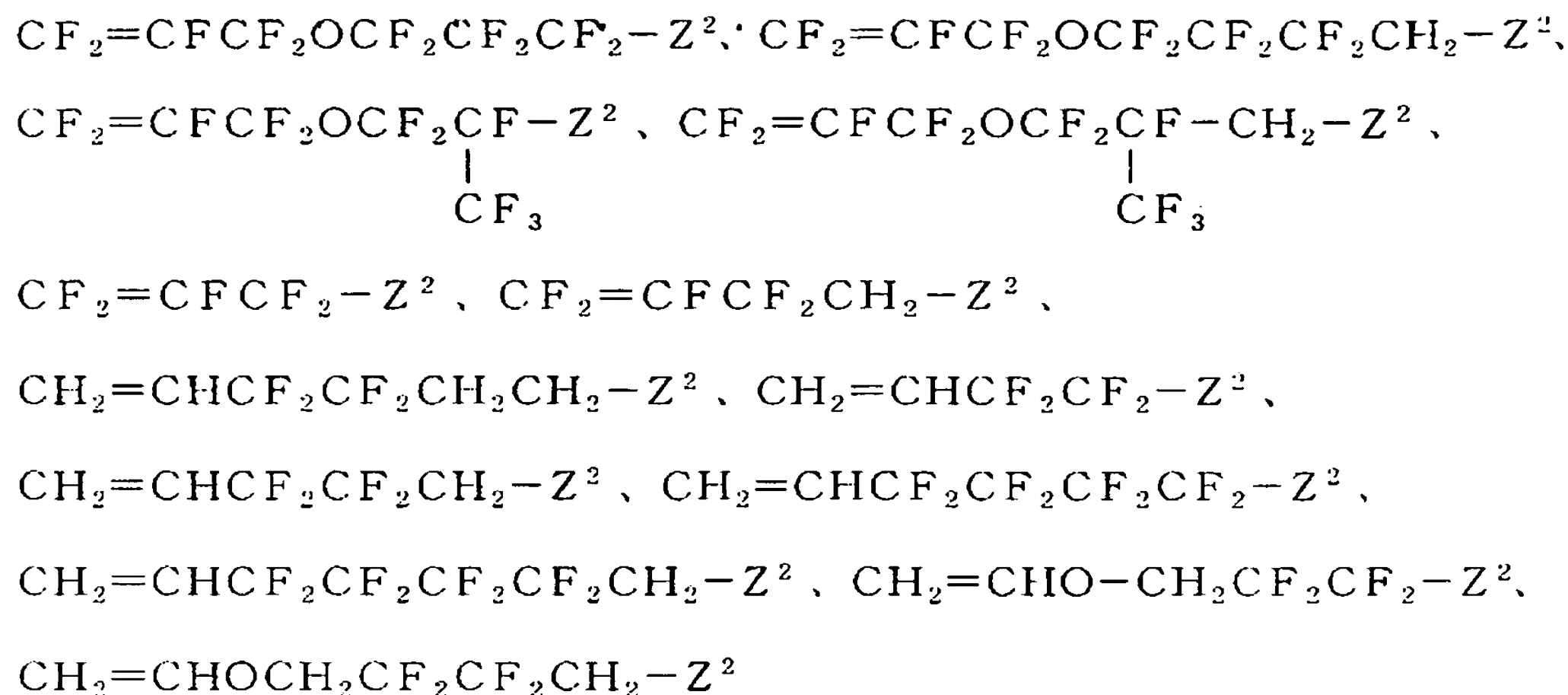
(Rf⁶は式(15)と同じ)

【0090】

などがあげられ、より具体的には、

【0091】

【化 25】



【0092】

などがあげられる。

【0093】

②官能基を含まない含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位

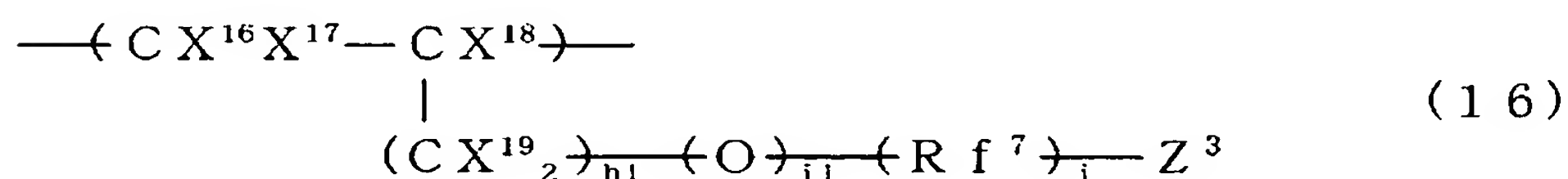
これらは含フッ素重合体の屈折率を低く維持できる点で、またさらに低屈折率化することができる点で好ましい。また、透明性が高くできる点で好ましい。また単量体を選択することでポリマーの機械的特性やガラス転移点などを調整でき、特に構造単位Mと共重合してガラス転移点を高くすることができ、好ましいものである。

【0094】

含フッ素エチレン性単量体の構造単位としては、式(16)：

【0095】

【化 26】



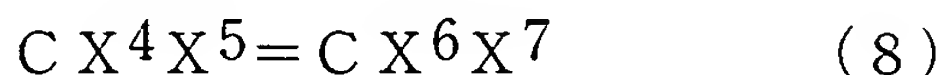
【0096】

(式中、X¹⁶、X¹⁷およびX¹⁸は同じかまたは異なりHまたはF；X¹⁹はH、F

または CF_3 ; $h1$ 、 $i1$ および j は 0 または 1; Z^3 は H、F または Cl ; Rf は炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキレン基または炭素数 2 ~ 100 のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基) で示されるものが好ましい。

【0097】

なかでも構造単位 A が、式 (8) :



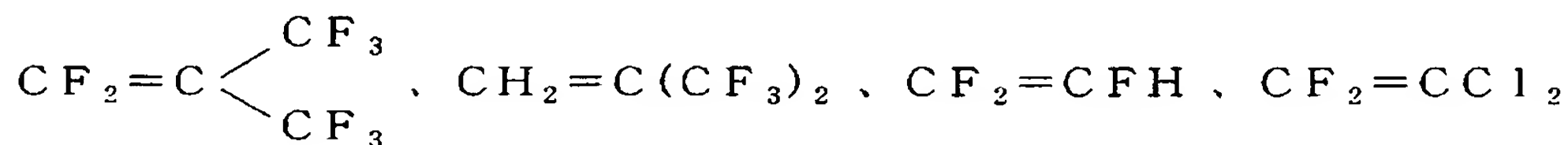
(式中、 X^4 および X^5 は同じかまたは異なり H または F; X^6 は H、F または CF_3 ; X^7 は H、F、 Cl または CF_3 ; X^4 、 X^5 、 X^6 または X^7 の少なくとも 1 つが F または CF_3) で表わされるヒドロキシル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体が、本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体との共重合性が特に良好な点で好ましい。

【0098】

具体例としては、

【0099】

【化27】

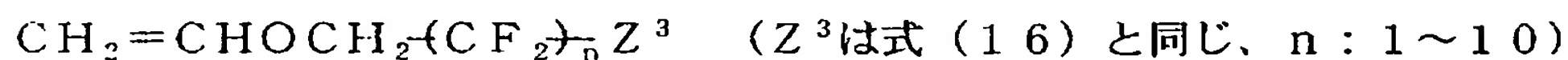
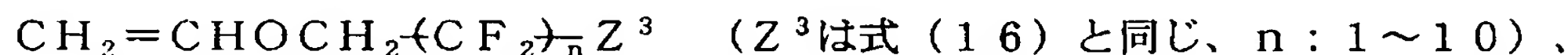
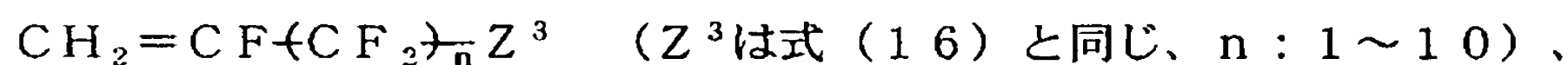
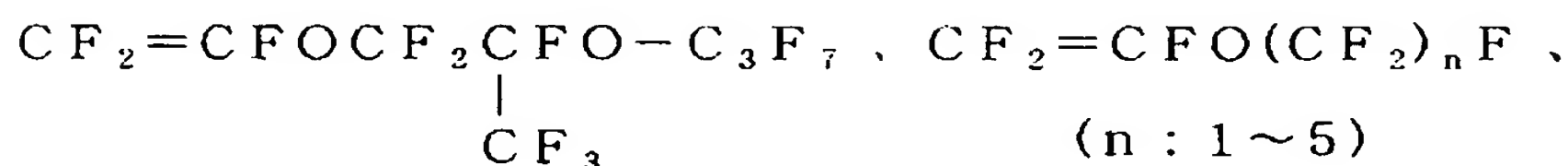


【0100】

などの単量体があげられる。そのほか

【0101】

【化28】



【0102】

などの単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

【0103】

③フッ素を有する脂肪族環状の構造単位

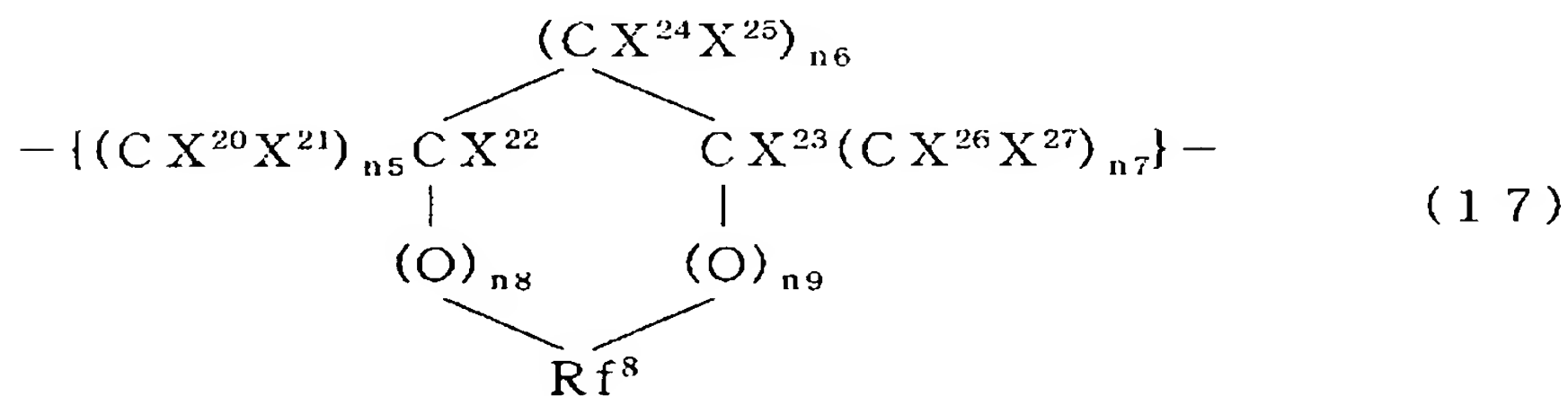
これらの構造単位を導入すると、透明性を高くでき、また、より低屈折率化が可能となり、さらに高ガラス転移点の硬化性含フッ素重合体を得られ、高硬度化が期待できる点で好ましい。

【0104】

含フッ素脂肪族環状の構造単位としては、式(17)：

【0105】

【化29】



【0106】

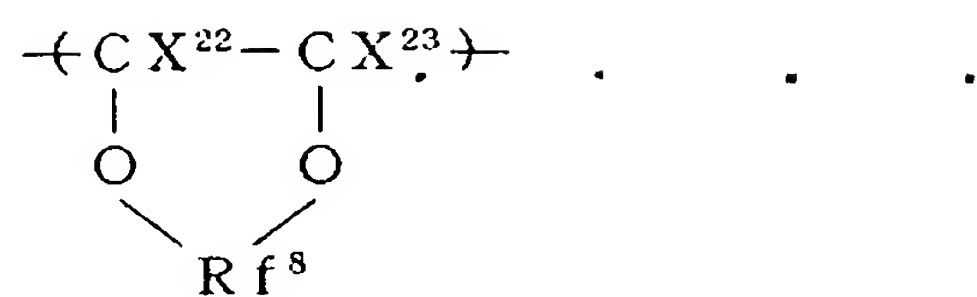
(式中、X²⁰、X²¹、X²⁴、X²⁵、X²⁶およびX²⁷は同じかまたは異なりHまたはF；X²²およびX²³は同じかまたは異なりH、F、ClまたはCF₃；Rf⁸は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；n₆は0～3の整数；n₅、n₇、n₈およびn₉は同じかまたは異なり0または1の整数)で示されるものが好ましい。

【0107】

たとえば、具体例としては、

【0108】

【化 3 0】



【0 1 0 9】

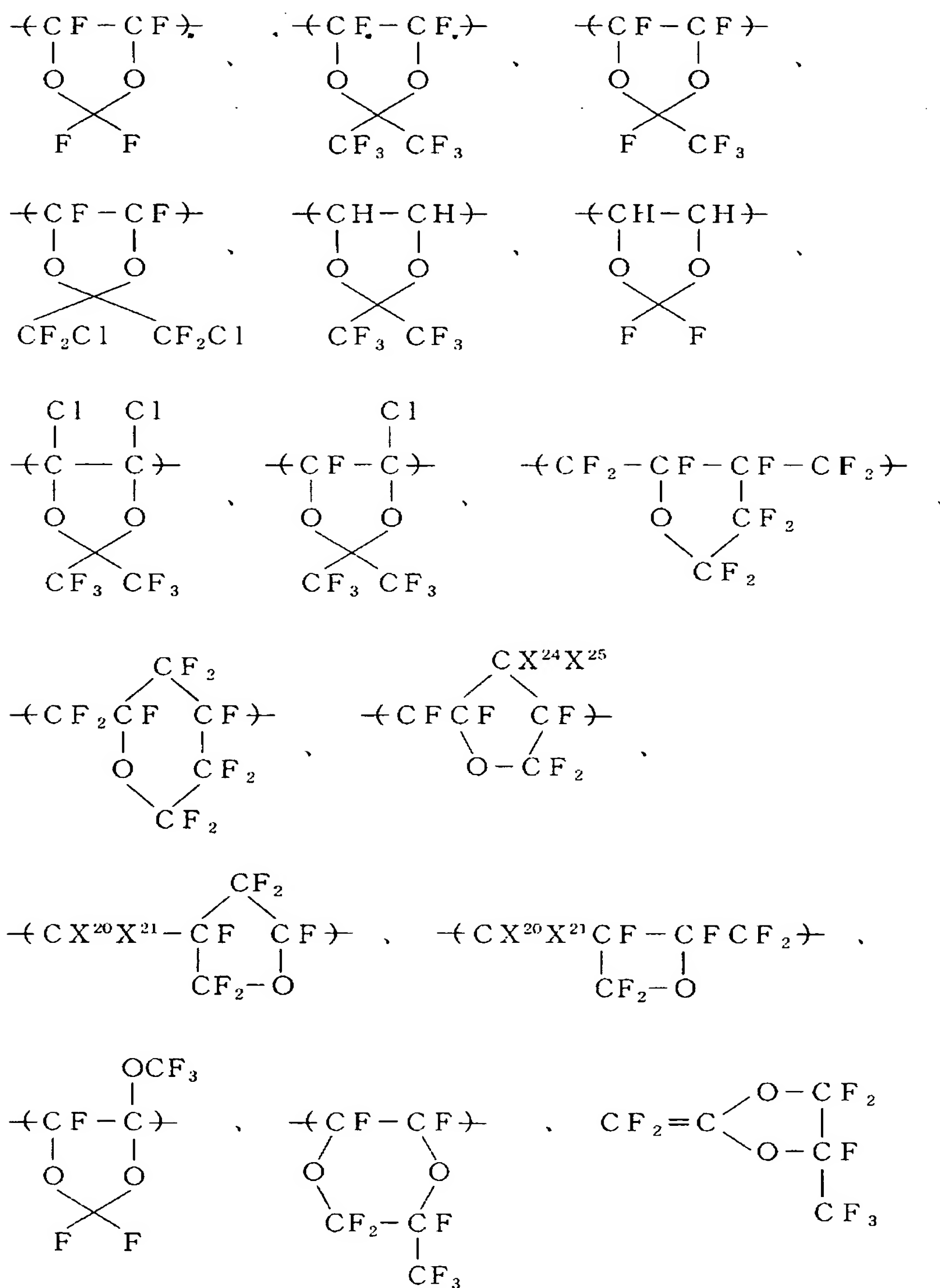
(式中、R f⁸、X²²およびX²³は式 (1 7) と同じ) で示される構造単位があげられる。

【0 1 1 0】

より具体的には、

【0 1 1 1】

【化 3 1】



【0 1 1 2】

などがあげられる。

【0 1 1 3】

④フッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位

屈折率を悪化（高屈折率化）させない範囲でフッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位を導入してもよい。

【0114】

それによって、汎用溶剤への溶解性が向上したり、添加剤、たとえば光触媒や必要に応じて添加する硬化剤との相溶性を改善できるので好ましい。

【0115】

非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、

α オレフィン類：

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ （R：炭素数1～20の炭化水素基）など

アリル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ など

アリルエーテル系単量体：

【0116】

【化32】

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ （R：炭素数1～20の炭化水素基）、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2}}$ など

【0117】

アクリル系またはメタクリル系単量体：

アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類のほか、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル類などなどがあげられる。

【 0 1 1 8 】

⑤脂環式単量体から誘導される構造単位

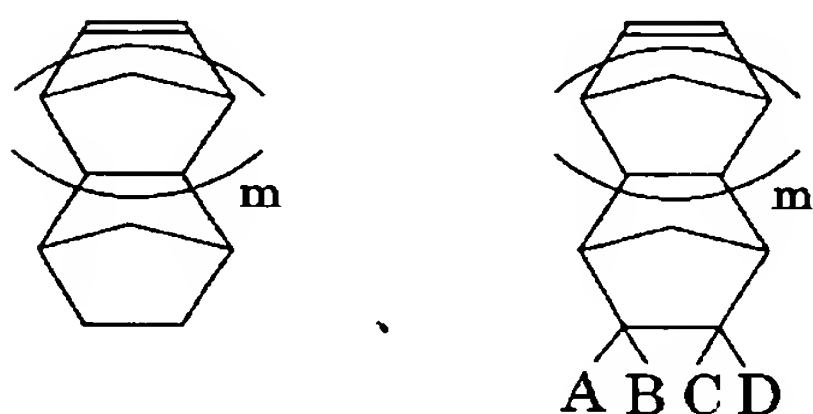
構造単位Mの共重合成分として、より好ましくは構造単位Mと前述の含フッ素エチレン性単量体または非フッ素エチレン性単量体（前述の③、④）の構造単位に加えて、第3成分として脂環式単量体構造単位を導入してもよく、それによって高ガラス転移点化、高硬度化が図られるので好ましい。

【 0 1 1 9 】

脂環式単量体の具体例としては、

【 0 1 2 0 】

【化 3 3】

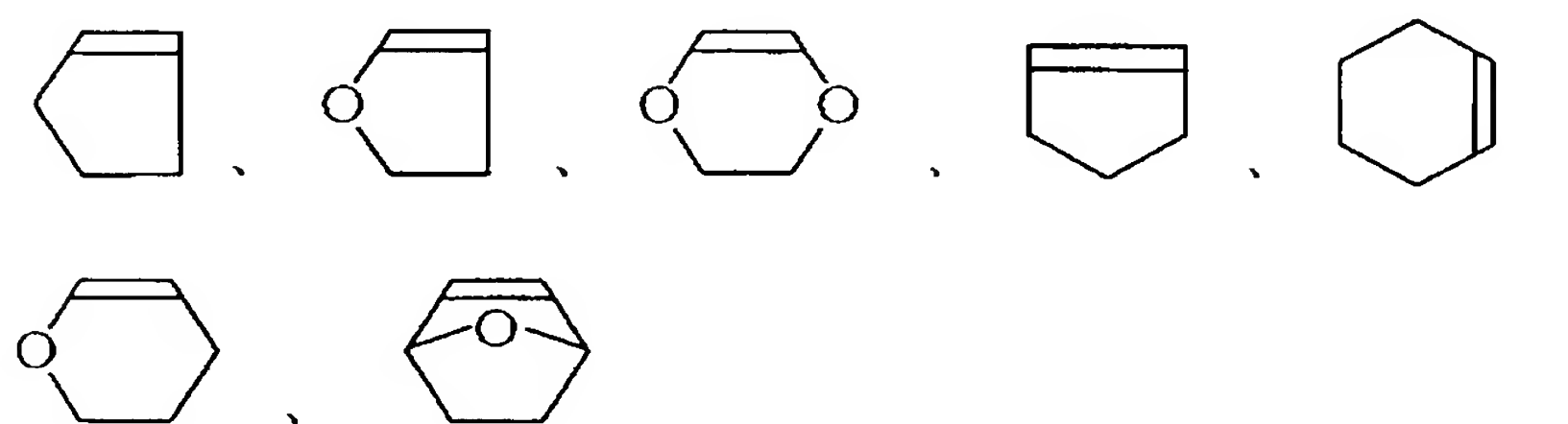


【 0 1 2 1 】

(m は0～3； A 、 B 、 C および D は同じかまたは異なり H 、 F 、 Cl 、 COO 、 H 、 CH_2OH または炭素数1～5のパーフルオロアルキル基など)で示されるノルボルネン誘導体、

【 0 1 2 2 】

【化 3 4】



【 0 1 2 3 】

などの脂環式単量体や、これらに置換基を導入した誘導体などがあげられる。

【 0 1 2 4 】

本発明の含フッ素重合体において、構造単位Mと構造単位Aの組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、硬度など）、機能（透明性、屈折率）などによって種々選択できる。

【0 1 2 5】

本発明の含フッ素重合体においては、構造単位Mを必須成分として含むものであり、構造単位M自体で屈折率を低く維持し、透明性を付与する機能とヒドロキシル基の溶剤溶解性、アルカリ水溶液可溶性、基材密着性、架橋性などを付与できる機能を併せもつという特徴をもつ。したがって本発明の含フッ素重合体は、構造単位Mを多く含む組成、極端には構造単位Mのみ（1 0 0 モル%）からなる重合体であっても透明性や屈折率を維持できる。

【0 1 2 6】

またさらに、本発明の構造単位Mと共重合可能な単量体の構造単位Aとからなる共重合体の場合、構造単位Aを前述の例示から選択することによって、さらに高硬度（高ガラス転移点）や低屈折率、高透明性の含フッ素重合体とすることができる。

【0 1 2 7】

構造単位Mと構造単位Aとの共重合体において、構造単位Mの含有比率は、含フッ素重合体を構成する全単量体に対し0. 1 モル%以上であればよいが、硬化（架橋）により高硬度で耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、耐薬品性、耐溶剤性に優れた硬化物を得るためには2. 0 モル%以上、好ましくは5 モル%以上、より好ましくは1 0 モル%以上とすることが好ましい。

【0 1 2 8】

特に耐擦傷性、耐傷付性に優れた硬化被膜の形成が必要な反射防止被膜の用途においては、1 0 モル%以上、好ましくは2 0 モル%以上、さらには5 0 モル%以上含有することが好ましい。

【0 1 2 9】

またさらに含フッ素重合体にアルカリ溶液可溶性、水溶性などを付与するためには構造単位Mの含有比率は1 0 モル%以上、好ましくは2 0 モル%以上、さらには3 0 モル%以上含有することが好ましい。

【 0 1 3 0 】

本発明の含フッ素重合体は、構成単位Mの比率を増やしても屈折率が高くなったり、透明性が低下しないため、特に反射防止膜用途、レジスト用途において好ましいものである。

【 0 1 3 1 】

またさらに上記用途など透明性を必要とする場合、構造単位Mと構造単位Aの組合せが非晶性となり得る組合せと組成を有する含フッ素重合体であることが好ましい。

【 0 1 3 2 】

本発明の含フッ素重合体の分子量は、たとえば数平均分子量において500～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは1000～500000、特に2000から200000の範囲から選ばれるものが好ましい。

【 0 1 3 3 】

分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、特に硬化物や硬化膜が脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が悪くなったり、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。コーティング用途としては、最も好ましくは数平均分子量が5000から100000の範囲から選ばれるものである。

【 0 1 3 4 】

本発明の含フッ素重合体は、構造単位Mの種類、含有率、必要に応じて用いられる共重合構造単位Aの種類によって種々決定できるが、硬化性を付与した場合含フッ素重合体自体（硬化前）の屈折率が1.45以下であることが好ましく、さらには1.40以下、特には1.38以下であることが好ましい。基材や下地の種類によって変化するが、これら低屈折率を維持し、硬化（架橋）が可能であることで、反射防止膜用のベースポリマーとして好ましいものとなり得る。

【 0 1 3 5 】

また透明性は波長200nm以下の真空紫外領域での透明なものが好ましく、例えば、157nmの吸光度係数で4.0 μm^{-1} 以下、好ましくは3.0 μm^{-1} 以下、特に好ましくは2.0 μm^{-1} であり、F2レジスト用ベースポリマーとし

て好ましい。

【0136】

またさらに含フッ素重合体は、汎用溶剤に可溶であることが好ましく、たとえばケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、グリコールエステル系溶剤の少なくとも1種に可溶または上記汎用溶剤を少なくとも1種含む混合溶剤に可溶であることが好ましい。

【0137】

本発明の含フッ素重合体は、構成単位Mに相当するヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体を、使用する場合は構造単位Aとして共重合成分となる単量体とを公知の方法で（共）重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用できる。なかでも本発明のヒドロキシル基含有含フッ素重合体を得るために例示した各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。

【0138】

ラジカル重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるいは電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度などによって制御される。共重合体組成は仕込み単量体の単量体組成により制御可能である。

【0139】

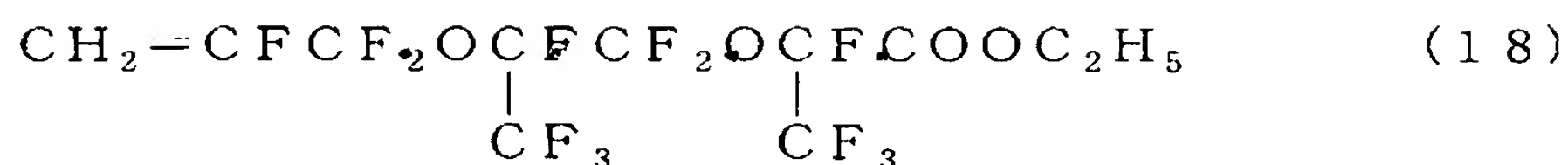
【実施例】

実施例 1

還流冷却器、滴下漏斗、温度計、攪拌装置、冷却装置を備えた500ml容のガラス製4ツ口フラスコに、9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネン酸エチル（式（18）の化合物）22.5g

【0140】

【化 3 5】



【0 1 4 1】

と、パーフルオロエチルアイオダイド 4 9 . 2 g、ジエチルエーテル 2 0 0 m l を加え、 -78°C に冷却した。

【0 1 4 2】

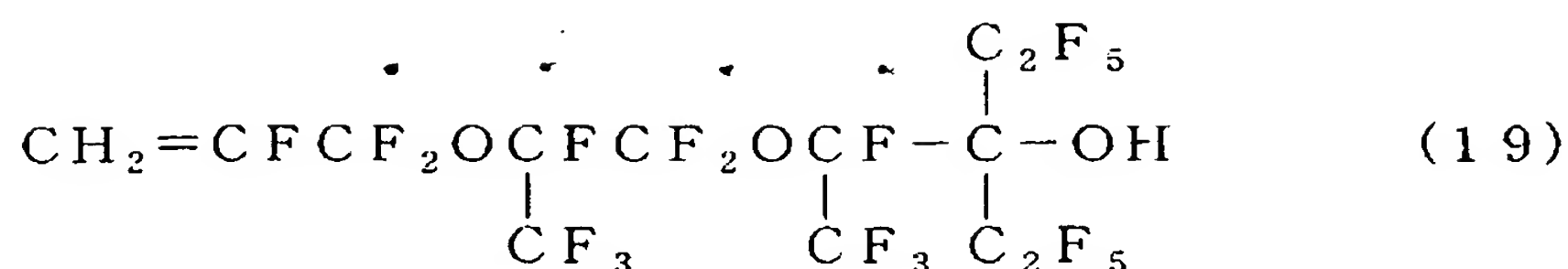
この温度を保ちながら、1 モル／リットルのメチルリチウム溶液（ジエチルエーテル溶液）1 1 0 m l を滴下漏斗を用いて 6 時間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後 2 時間 0°C にて攪拌を続けた後、1 % 希塩酸溶液約 1 リットル中に投入した。

【0 1 4 3】

エーテル抽出により有機層を抽出した。エーテル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、無水硫酸マグネシウムを除き、エーテルを留去した。得られた反応混合物をシリカゲルを固定相にしたカラムクロマトグラフィー（移動相ヘキサン：酢酸エチル = 1 0 : 1）に供することにより、9 7 % 純度の式（1 9）：

【0 1 4 4】

【化 36】



^{19}F -NMR分析 (ppm) : -146.1 (1F, m, $-\text{OCF}-$), -138.2 (1F, m, $-\text{OCF}-$), -123.0 (1F, m, $\text{C}=\text{CF}$), $-119.4 \sim -121.7$ (4F, m, $-\text{CF}_2-$), -82.4 (3F, s, CF_3), -81.1 (3F, s, CF_3), $-77.4 \sim -80.4$ (8F, m, $-\text{CF}_3$, OCF_2), -74.0 (2F, m, $\text{C}=\text{C}-\text{CF}_2$)

IR分析 (cm^{-1}) : $3650 \sim 3400$ (ν_{OH}), 1696 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)

【0145】

のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体 20.0 g を単離した (収率 62%)。

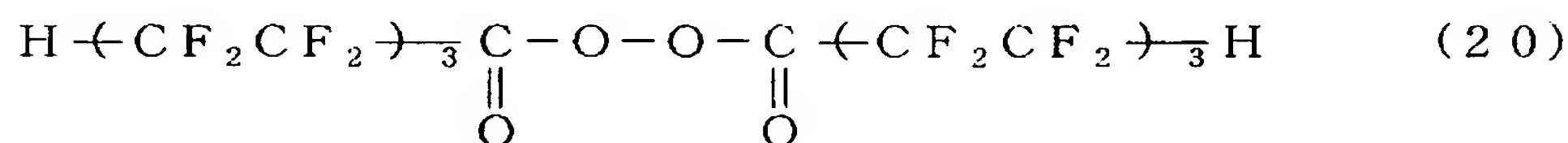
【0146】

実施例 2

還流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた 100 ml 容のガラス製 4 ヅ口フラスコに、実施例 1 で得られた式 (19) のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体 10 g、式 (20) :

【0147】

【化 37】



【0148】

の含フッ素パーオキシサイドの 8% パーフルオロヘキサン溶液 1.3 g を加え、ドライアイス-メタノール浴で冷却しながら窒素パージと真空引きを繰り返し、溶液中の溶存酸素を除去した。20℃にて 24 時間攪拌しながら重合を行なったと

ころ、高粘度の固体状物を得た。

【 0 1 4 9 】

この固体状物をアセトンに溶解させたものをヘキサン中に投入し再沈精製後、真空乾燥して 5. 9 g の含フッ素重合体を得た。

【 0 1 5 0 】

得られた含フッ素重合体は、 F^{19} -NMR、IR 分析により式 (19) のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体の単独重合体であることが分かった。

【 0 1 5 1 】

GPC 分析により測定した分子量は M_n 3 0 0 0、 M_w 3 7 0 0 であり、DSC 分析により測定したガラス転移点は $-26^{\circ}C$ であった。

【 0 1 5 2 】

得られた含フッ素重合体は、アセトン、THF、ペンタフルオロジクロロプロパン (HCFCl-225) および 2. 36 規定のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液に可溶であった。

【 0 1 5 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、重合性、特にラジカル重合性の良好な新規なヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体、さらにこれら単量体を重合して得られるヒドロキシル基を有する新規な含フッ素重合体を提供できる。この含フッ素重合体は、優れた光学的特性を有しており、反射防止膜やレジストのベースポリマーとして有用である。

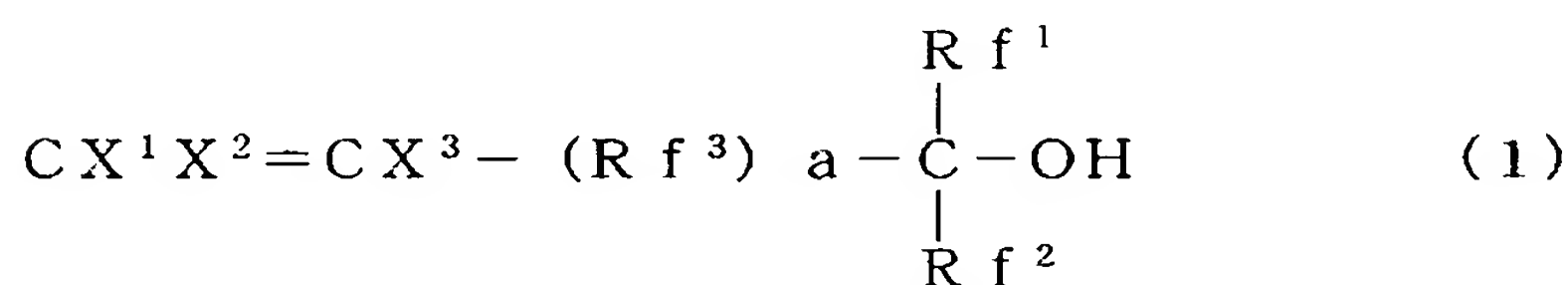
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合性、特にラジカル重合性の良好な新規なヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体、さらにこれら単量体を重合して得られ、優れた光学的特性を有しており、反射防止膜やレジストのベースポリマーとして有用なヒドロキシル基を有する新規な含フッ素重合体を提供する。

【解決手段】 式 (1) :

【化 1】



(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なりHまたはF；X³はH、F、C₁またはC₂F₃；R f¹およびR f²は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；R f³は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1) で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体、および該単量体構造単位を有する含フッ素重合体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 0 4 9 2 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1 . 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社